

**UNIVERZITET CRNE GORE**  
*Metalurško-tehnološki fakultet*  
**Podgorica**

*Mr Miraš Đurović*

***UTICAJNI FAKTORI NA POJAVU POVRŠINSKIH PUČOTINA  
PRI TOPLOM VALJANJU PLEMENITO-UGLJENIČNIH  
ČELIKA SA POVEĆANIM SADRŽAJEM OLIGOELEMENATA***

*- doktorska disertacija -*

*Podgorica, oktobar 2003. godine*

19. 12. 2000



Фил IV 713

ИНВ. бд. 20546

*Za izradu doktorske disertacije posebnu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Bošku Peroviću, na velikom angažovanju, na stalnoj podršci, za stručne savjete, kao i na tumačenju i interpretaciji rezultata u toku istraživanja.*

*Zahvaljujem se svim koleginicama i kolegama sa Instituta za crnu metalurgiju i Željezari Nikšić koji su mi pomogli u izradi doktorske disertacije.*

*Zahvalnost dugujem HK Željezara Nikšić koja mi je materijalno omogućila izradu doktorske disertacije.*



## THE INFLUENTIAL FACTORS SURFACE CRACKING DURING HOT ROLLING OF PLAIN CARBON STEELS WITH AN INCREASED CONTENT OF TRAMP ELEMENTS

*-Ph. D dissertation-*

### ABSTRACT

*The presented work is devoted to the physical metallurgy study of influence of the residual elements as Cu, Sn, Sb, and S on the surface hot shortness, the deformability during hot torsion and on the appearance some specific defects during hot rolling continuously cast billets of plain carbon steels.*

*The susceptibility to surface cracking, deformability and enrichment of the subscale layer and the austenite grain boundaries with residuals during heating carbon plain steel with an increased content of Cu (0.18 – 1.11%), Sn (0.020 – 0.105%) and Sb (0.003– 0.042%) were investigated using a bending test, a hot torsion test and electron probe microanalysis. Before testing the steels were heated for 0.5 – 3 hours in a furnace with an air atmosphere of common and increased wet at 900 – 1250°C. It was found that the surface shortness is directly connected to the Cu-enrichment in the subscale layer and that both the reheating temperature and the copper content of the steel had a crucial influence on these phenomenons. With an increase of the reheating temperature the Cu-enrichment increased too and reached it's maximum value at 1100 – 1150°C. After this it decreased and gradually disappeared at a still higher temperatures. A mechanism of these changes was discussed. The results have shown that the penetration of the liquid Cu-enriched phase along austenite grain boundaries to take place during the heating. The increased tin and antimony content in the steel intensifies the effect of copper on the surface cracks formation. Like Cu, Sn and Sb enrichment subscale layer and produced a larger temperature shortness area at both higher and lower temperatures. The surface hot shortness and the enrichment subscale layer with Cu, Sn and Sb are increased by the presence of water vapor in furnace air atmosphere, especially of the steels with the increased tin content and in the temperature range 1100 – 1250°C. An increased content of sulfur in the steel contributions to reduce the intensity of cracing produced by increased copper content. However, the high axial segregation activity of S during the solidification continuously cast billets as well as the detrimental precipitation of fine sulphides at austenite grain boundaries, represents some limiting parameters for making use of it's beneficial effect.*

*The testing of macrostructure of continuously cast billet was shown that under certain continuous casting condition which favor the columnar mode of growth, the axial segregation of S, P, Sn and Sb and some internal defects along the central axis of the billet becomes severe. In that case the tramp elements accentuated a weakness along the centre line of billet which can lead to problems with formation an "alligatoring type" of fracture of the workpiece front end by rolling. However, conditions which favor an increased of chill zone and a large equiaxed zone have been found to reduce the degree of axial segregation and the susceptibility to "alligatoring" type of fracture of the workpiece front and as well as the surface cracking during rolling.*

*It was found that a residuals enriched subscale layer cannot affect the workability measured with a hot-torsion test, although the number of revolution to fracture at high temperature (1100 – 1200°C) depends strongly on the average content of residual in the steel, especially the content of tin.*

*Key words: surface hot shortness, Cu-enrichment, subscale layer, carbon steel, residuals, tramp elements, deformability, bending test, torsion test.*





## UTICAJNI FAKTORI NA POJAVU POVRŠINSKIH PUKOTINA PRI TOPLOM VALJANJU PLEMITIH NISKOUGLJENIČNIH ČELIKA SA POVEĆANIM SADRŽAJEM OLIGOELEMENTATA

*-doktorska disertacija-*

### IZVOD

Prezentirani rad je posvećen fizičko-metalurškom izučavanju uticaja rezidualnih elemenata kao što su Cu, Sn, Sb i S na površinsku krtoost u toplom, plastičnost pri toplom uvijanju i na pojavu određenih defekata pri valjanju kontinuirano livenih gredica niskougljeničnih čelika.

Određivana je sklonost ka površinskim pukotinama, deformabilnost i obogaćivanje sloja ispod kovarine i granica austenitnih zrna oligoelementima za vrijeme zagrijavanja niskougljeničnog čelika sa povećanim sadržajem Cu (0.18 – 1.11%), Sn (0.040 – 0.105%) i Sb (0.003 – 0.042%) na osnovu ispitivanja toplim savijanjem, toplim uvijanjem i mikroanalize pomoću mikrosonde. Prije ispitivanja uzorci čelika su zagrijavani 0.5 – 3 sata u peći sa vazdušnom atmosferom uobičajene i povećane vlažnosti na 900 – 1250°C. Rezultati su pokazali da je površinska krtoost u direktnoj vezi sa Cu-obogaćivanjem sloja ispod kovarine i da temperatura zagrijavanja i sadržaj Cu u čeliku imaju presudan uticaj na ove pojave. Sa povišenjem temperature zagrijavanja površinsko Cu-obogaćivanje se povećava, dostiže maksimum na 1100 – 1150°C, a da sa daljim rastom temperature se smanjuje i postepeno iščezava. U radu je analiziran mehanizam ove promjene. Prema rezultatima ispitivanja penetracija tečne Cu-bogate faze duž granica austenitnih zrna dešava se za vrijeme zagrijavanja. Povećan sadržaj kalaja i antimona u čeliku pojačava efekat bakra na obrazovanje površinskih pukotina. Slično Cu, Sn i Sb obogaćuju sloj ispod kovarine i izazivaju proširenje temperaturne oblasti krtoosti kako prema višim, tako i prema nižim temperaturama. Površinska krtoost u toplom i obogaćivanje površinskog sloja sa Cu, Sn i Sb povećavaju se u prisustvu vodene pare u atmosferi peći, posebno kod čelika sa povećanim sadržajem kalaja u temperaturnom intervalu 1150 – 1250°C. Povećan sadržaj sumpora u čeliku doprinosi smanjenju inteziteta pukotina nastalih pod uticajem povećanog sadržaja bakra. Međutim, visoka aktivnost S ka osnom segregiranju za vrijeme očvršćavanja konti livenih gredica kao i taloženje sitnih sulfida po granicama austenitnih zrna, limitirajući su faktori za korišćenje ovog povoljnog efekta sumpora.

Ispitivanje makrostrukture konti livenih gredica pokazalo je da pri uslovima kontinuiranog livenja koji doprinose povećanju zone stubastih kristala nastaju izrazite aksijalne segregacije i jače izraženi unutrašnji efekti duž ose gredice. U tom slučaju oligoelementi mogu da doprinesu nastajanju oslabljenih mjesta duž ose gredice, a time i cijepanju prednjeg kraja valjanog komada pri valjanju. Međutim, uslovi livenja koji favorizuju formiranje šire pothladene i velike centralne jednakoosne zone, smanjuju osne segregacije i sklonost ka cijepanju prednjeg kraja valjanog komadaka kao i sklonost ka površinskim pukotinama pri valjanju.

Ustanovljeno je da obogaćivanje sloja ispod kovarine oligoelementima ne utiču na deformabilnost pri toplom uvijanju, mada broj uvijanja do loma na visokim temperaturama (1100 i 1200°C) jako zavisi od srednjeg sadržaja oligoelemenata u čeliku, posebno od sadržaja kalaja.

Ključne riječi: površinska krtoost, Cu-obogaćivanje, površinski sloj, ugljenični čelici, reziduali, oligoelementi, deformabilnost, ispitivanje savijanjem, ispitivanje uvijanjem.



## SADRŽAJ:

<b>UVOD</b>	<b>5</b>
<b>1.0. OLIGOELEMENTI I NJIHOV UTICAJ NA OSOBINE ČELIKA</b>	<b>7</b>
1.1. Porijeklo i sadržaj oligoelemenata u čeliku	8
1.2. Efekti oligoelemenata u čeliku i njihova interakcija	10
1.2.1. Bakar	10
1.2.2. Kalaj	12
1.2.3. Antimon	13
1.2.4. Arsen	13
1.2.5. Nikal	14
1.3. Metode za smanjenje oligoelemenata u čeliku	15
1.3.1. Uklanjanje oligoelemenata iz čeličnog otpada	19
1.3.2. Totalni sistemi za otklanjanje rezidualnih elemenata iz čeličnog otpada	21
1.4. Uticaj oligoelemenata na stvaranje površinskih pukotina u toplom stanju	22
1.4.1. Mahanizmi nastajanja površinskih pukotina	24
1.4.1.1. Formiranje tečne faze bogate bakrom	24
1.4.1.2. Uticaj uslova zagrijavanja	27
1.4.2. Obrazovanje površinskih pukotina pri kontinuiranom livenju	28
1.5. Definisanje maksimalno dozvoljene količine bakra u čeliku	29
1.5.1. Kombinovano dejstvo oligoelemenata	30
1.5.2. Dozvoljeni sadržaj oligoelemenata u čeličnim proizvodima	31
1.6. Pregled sadržaja <i>Cu</i> i <i>Sn</i> u čeliku St.37.2 u Željezari Nikšić	35
<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>39</b>
<b>2.0. UTICAJ OLIGOELEMENTA NA POJAVU DEFEKATA PRI VALJANJU KONTI LIVENIH GREDICA</b>	<b>40</b>
2.1. Eksperimentalni rad	40
2.1.1. Izbor materijala i uzorkovanje	40
2.1.2. Ispitivanje makrostrukture	41
2.1.3. Ispitivanje osnih segregacija	41
2.1.4. Ispitivanje dendritske strukture	43



<b>2.2. Rezultati i diskusija</b>	<b>45</b>
2.2.1. Makrostruktura	45
2.2.2. Osne segregacije	45
2.2.3. Disperzija dendritske strukture	55
2.2.4. Uticajni faktori na pojavu defekata kod materijala pri valjanju	57
<b>3.0. FIZIČKO-METALURŠKI ASPEKTI POVRŠINSKE KRTOSTI U TOPLOM STANJU</b>	<b>60</b>
<b>3.1. Eksperimentalni rad</b>	<b>60</b>
<b>3.2. Rezultati i diskusija</b>	<b>62</b>
3.2.1. Uticaj sadržaja <i>Cu</i> na površinsku krtost u toplom stanju	62
3.2.2. <i>Cu</i> -obogaćivanje površine i granica austenitnih zrna	64
3.2.3. Mehanizam <i>Cu</i> -obogaćivanja i uticajni faktori	70
3.2.4. Uticaj kalaja	71
3.2.5. Uticaj antimona	72
3.2.6. Uticaj sumpora	76
3.2.7. Kombinovani efekti	81
3.2.8. Uticaj vlažnosti atmosfere peći	87
<b>4.0. UTICAJ OLIGOELEMENATA NA PLASTIČNOST PRI TOPLOM UVIJANJU</b>	<b>93</b>
<b>4.1. Eksperiment</b>	<b>93</b>
<b>4.2. Rezultati i diskusija</b>	<b>93</b>
4.2.1. Uticaj sadržaja bakra	93
4.2.2. Uticaj kalaja i antimona	94
4.2.3. Uticaj obogaćivanja površine oligoelementima	94
<b>5.0. ZAKLJUČCI</b>	<b>99</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>102</b>



## UVOD

U proizvodnji i preradi čelika jedan od stalno aktuelnih problema je sadržaj oligoelemenata kao što su bakar, kalaj, arsen i antimon. Ovi elementi dospijevaju u čelik najvećim dijelom iz čeličnog otpada (starog gvožđa). Oni imaju manji afinitet prema kiseoniku od željeza i ne mogu da se uklone iz tečnog čelika uobičajenim postupcima rafinacije koji se danas koriste. Problem oligoelemenata je posebno izražen kod elektročelika za koje se kao osnovna sirovina koristi čelični otpad. Sa povećanjem udjela elektročelika u ukupnoj proizvodnji čelika, sadržaj oligoelemenata ima trend stalnog postepenog rasta, jer se kruženjem čeličnog otpada oni nakupljaju u čeliku. Tome u velikoj mjeri doprinosi i porast udjela kontinuiranog livenja, čime se smanjuje količina valjaoničnog otpada poznatog sastava, a povećava korišćenje kupljenog otpada čiji je sastav nepoznat.

Povećani sadržaj oligoelemenata se često negativno odražava kako na procesiranje čelika, tako i na kvalitet i određene osobine čeličnih proizvoda u primjeni. Djelovanje oligoelemenata u toku procesiranja čelika u velikoj mjeri zavisi od tehnoloških parametara koji imaju presudan uticaj na njihovu raspodjelu. Ovi elementi u čeliku mogu da budu: (1) homogeno raspoređeni u obliku supstitucijskog čvrstog rastvora u željezu, (2) lokalno koncentrisani segregiranjem u toku procesa očvršćavanja (osne, zonske ili dendritske segregacije), (3) nakupljeni na površini i duž granica austenitnih zrna za vrijeme zagrijavanja polufabrikata prije tople prerade ili u toku procesa kontinuiranog livenja.

Neravnomjerna raspodjela bakra i drugih oligoelemenata često ima za posljedicu slabljene kvaliteta površine toplo valjanih proizvoda, a u određenim proizvodnim uslovima i pojavu drugih grešaka pri valjanju koji smanjuju izvadak metala i efikasnost rada postrojenja. Ovaj problem je u HK Željezari Nikšić naročito došao do izražaja u posljednjih desetak godina. Naime, do 1992. godine osnovni proizvodni program Željezare su činili kvalitetni i plemeniti ugljenični i legirani čelici, a zastupljenost čelika za građevinsku armaturu je bila minorna. Međutim, kasnije gubljenjem YU tržišta uslijedile su velike promjene tako da u sadašnjem programu čelici za građevinsku armaturu učestvuju sa oko 70%. Za izradu ovih čelika koristi se staro gvožđe nepoznatog porijekla i sastava koje redovno ima relativno visok sadržaj bakra i kalaja. Kod valjanja šarži sa visokim procentom *Cu* ili *Cu* i *Sn* često dolazi do različitih grešaka na valjanim komadima – površinske pukotine, ljuskavost, pucanje prednjeg kraja valjanog komada i njegovo omotavanje oko valjka. To prouzrokuje povećanu količinu škarta i velike zastoje u radu valjačke pruge a time i znatne negativne finansijske efekte.

Na osnovu literaturnih pretraživanja i postojeće problematike u proizvodnji i preradi čelika jasno se ukazala ideja da se kao predmet istraživanja ove disertacije odabere analiza uticaja različitog sadržaja oligoelemenata i procesnih parametara na sklonost niskougljeničnih čelika ka površinskoj krtosti i drugim greškama kod materijala u procesu toplog valjanja. Pri tome se imalo u vidu da poseban značaj imaju faktori kao što su morfologija i fizičko-hemijska nehomogenost strukture konti livenih gredica, temperatura i vrijeme zagrijavanja gredica i oksidativnost atmosfere u peći.



S obzirom na veliki broj uticajnih procesnih parametara, a ograničenih eksperimentalnih mogućnosti u proizvodnom procesu, u radu su eksperimentalna istraživanja ostvarena u dva kompleksa: (1) istraživanja zasnovana na uzorcima dobijenim u industrijskim uslovima (kontinuirano livene gredice, valjane šipke), (2) istraživanja na uzorcima čelika koji su proizvedeni u laboratoriji.

Prvi kompleks istraživanja je imao za cilj da se sagleda u kojoj se mjeri razlike u morfologiji i fizičko-hemijskoj heterogenosti livene strukture (veličina kristalnih zona, disperzija dendrita, aksijalne i zonske segregacije reziduala), koje su posljedica nejednakih uslova livenja, odražavaju na ispoljavanje štetnog djelovanja povećanog sadržaja *Cu* ili *Cu* i *Sn* na pojavu površinskih pukotina i drugih grešaka pri valjanju. Istraživanja drugog kompleksa su obavljena sa ciljem da se kod niskougljeničnih čelika sa različitim sadržajem bakra, bakra i kalaja odnosno bakra, kalaja i antimona definiše uticaj procesnih parametara (temperature i vremena zagrijavanja i oksidativnosti atmosfere u peći) na ispoljavanje negativnog djelovanja prisutnih oligoelemenata pri različitim vidovima deformisanja u toplom stanju. U okviru toga je posebna pažnja posvećena analizi stepena obogaćivanja površinskog sloja oligoelementima i njihovim kombinovanim efektima na površinsku krtost i deformabilnost.





## 1.0. OLIGOELEMENTI I NJIHOV UTICAJ NA OSOBINE ČELIKA

Čelici sadrže pored ugljenika i legirajućih elemenata, koji su namjerno dodati radi poboljšanja osobina proizvoda, još i mnogobrojne druge sastojke zaostale iz procesa proizvodnje. Sastojci koji nijesu namjerno dodati već su ostali u čeliku u malim količinama pošto se završi njegova rafmacija (oksidacija) definišu se kao *primjese, rezidualni (zaostali) elementi* ili *nečistoće*. [1-4] To su prvenstveno redovni pratioci željeza kao što su silicijum, mangan, fosfor, sumpor, azot i nemetalni uključci sulfidne, oksidne i silikatne prirode, a sem toga i male količine bakra, kalaja, arsena, antimona, nikla, hroma, aluminijuma, kiseonika, vodonika i drugih elemenata. Sadržaj navedenih pratilaca željeza i ostalih nečistoća u čeliku različit je i zavisi od vrste i kvaliteta uloška u čeličanski agregat i postupka izrade čelika.

Za rezidualne elemente koji se u čeliku nalaze u vrlo malim količinama (obično reda veličine  $10^{-1}$  -  $10^{-5}\%$ ) uobičajan je naziv oligoelementi (*franc. oligoelements, njem. spurenelemente ili begleitelemente, engl. tramp elements ili trace elements* – prefiks *oligo* potiče od grčke riječi "*oligos*" = malobrojan, malen). [5,6] Oligoelementi u čeliku su oni elementi koji nijesu namjerno dodati i koji ne mogu da se uklone uobičajnim procesima izrade i vanpećne obrade čelika. Zavisno od vrste čelika u ove elemente najčešće spadaju bakar (*Cu*), kalaj (*Sn*), antimon (*Sb*), arsen (*As*), nikal (*Ni*), molibden (*Mo*), hrom (*Cr*), olovo (*Pb*), azot (*N*) i drugi.

Oligoelementi se u čeliku uvijek posmatraju kritički zbog njihovog, često štetnog uticaja na čelične proizvode [6]. Mehanizam dejstva oligoelemenata na različite osobine čelika nije do danas potpuno razjašnjen. Oni u čeliku mogu da budu u obliku čvrstih rastvora, da čine mehaničku smjesu ili da obrazuju intermedijarne faze itd. [7] U tabeli 1.1 prikazani su uticaji nekih interesantnih oligoelemenata na mehaničke osobine, plastičnost u toplom stanju i prokaljivost čelika.

Tabela 1.1. Uticaj oligoelemenata na mehaničke osobine, plastičnost u toplom stanju i prokaljivost čelika

OSOBI NA	ELEMENT					
	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>
Čvrstoća i tvrdoća	+	+	+, -	+	+	+
Duktilnost	-	+, -	+, -	-	-	
Deformaciono ojačanje	-	-	0, -	-	-	
Deformacioni odnos	+, -	0	0, -		0	
Otpornost na udar	+	+	0	-	0, -	
Prokaljivost	+	+	+	+	+, 0	+, 0
Zavarivost	-	-	-	-		
Koroziona otpornost	+	+	+	+	+	
Krtost otpuštanja					+	+



Posebno značajnu grupu oligoelemenata čine bakar, kalaj, antimon i arsen zbog njihovog često štetnog uticaja na kvalitet površine proizvoda dobijenih plastičnom deformacijom u toplom stanju, a neki od njih izazivaju i druge negativne efekte na deformabilnost ili na osobine proizvoda. [8,9]. Ovi elementi su plemenitiji od željeza i zato veći dio njihovog sadržaja koji sa uloškom uđe u čeličansku peć ostaje u čeliku.

## 1.1. PORIJEKLO I SADRŽAJ OLIGOELEMENATA U ČELIKU

Oligoelementi dopijevaju u čelik u najvećoj mjeri iz osnovnih sirovina; sirovog gvožđa, čeličnog otpada i starog gvožđa. Oni se redovno nalaze u sirovom gvožđu, a potiču iz ruda željeza, topitelja i drugih sastavnih dijelova zasipa u visokim pećima. Od sadržaja oligoelemenata u rudnom zasipu visokih peći zavisi i sastav proizvedenog sirovog gvožđa, a kod čelika bitno utiču na sadržaj oligoelemenata upotrebljeni čelični otpad i staro gvožđe. Njihov sadržaj u sirovom gvožđu je najčešće relativno nizak, a zavisi od vrste i porijekla rude i drugih komponenata visokopećnog zasipa.[10]

Količina oligoelemenata u čeličnom otpadu je, po pravilu, veća nego u sirovom gvožđu. Kod čeličana sa velikim udjelom otpadnih materijala u ulošku pogoršava se i stanje u pogledu oligoelemenata. Nije rijedak slučaj da korišćenje otpadnog materijala lošeg sastava u velikoj mjeri eliminiše povoljne efekte u pogledu sadržaja oligoelemenata koji se postižu upotrebom za uložak u čeličansku peć sirovog gvožđa visoke čistoće.

Opšti trend u minulim dekadama je bio da se poveća učešće proizvodnje čelika na bazi čeličnog otpada u ukupnoj proizvodnji, koje je 1994. godine iznosilo 49% globalne proizvodnje sirovog čelika. Povećanje udjela kontinuiranog livenja rezultiralo je smanjenjem količine fabričkog (implant) otpatka [11]. Tako je na primjer, 1993. godine 456 Mt otpatka [12] korišćeno za proizvodnju čelika, od čega je 272 Mt staro gvožđe, 88 Mt vlastiti otpadak i 96 Mt industrijski otpadak.

Rast proizvodnje automobilske industrije, proizvodnje limova sa prevlakama, kao i loš kvalitet sakupljačkog čeličnog otpada, kroz kružni tehnološki proces uslovljava zarobljavanje rezidualnih elemenata prilikom izrade odnosno prerade čelika. Osim toga kvalitet čeličnog otpada utiče i na izvadak željeza pri izradi šarže, kao što pokazuju podaci u tabeli 1.2.[13]



Tabela 1.2. Kovarina (odgorak) različitih vrsta čeličnog otpatka u zavisnosti od materijala

Oznaka vrste	Vrsta čeličnog otpatka	Kovarina (odgorak)
	Čelični otpadak iz procesa kontinuiranog livenja	2 do 3%
	Čelični otpadak iz valjaonica	do 5%
	Berne, čiste	10 do 15%
	Berne, nečiste	iznad 15%
E 1	Stari čelični otpadak <6mm debljine	5 do 10%
E 2	Novi čelični otpadak >3mm debljine	3 do 8%
E 3	Stari čelični otpadak <6mm debljine	5 do 10%
E 6	Novi čelični otpadak <3mm paketiciran	3 do 8%
E 8	Novi čelični otpadak <3mm debljine	5 do 10%
E 40	Shredder – čelični otpadak	3 do 8%
E 5 H	Čelične homogene strugotine	10 do 15%
E 5 M	Čelične pomiješane strugotine	10 do 15%
EHRB (4)	Betonski čelik	5 do 10%
EHRM (5)	Mašinski djelovi	3 do 8%
E 46	Shredder – čelični otpadak MVA	20 do 60%

Kontrola sadržaja oligoelemenata je posebno problematična kod elektro čelika za koji se kao osnovni uložak koristi čelični otpad. Dozvoljeni sadržaj ovih elemenata u elektro čeliku nije jednostavno definisati, jer je ovaj čelik često sa visokim postotkom ugljenika i drugih legirajućih elemenata koji omogućavaju viši postotak nepredviđenih pratećih elemenata. Međutim, problemi u vezi sa sadržajem oligoelemenata u proizvodnji elektro čelika su stalno aktuelni. S jedne strane, zahtjevi u pogledu kvaliteta proizvoda imaju tendenciju stalnog pooštavanja, a s druge strane sve izrazitiji porast udjela kontinuiranog livenja u proizvodnji čelika smanjuje raspoloživost dobrog domaćeg čeličnog otpada (valjaonički otpad), tako da se povećava udio kupljenog otpadnog materijala nepoznatog sastava.[10] Nije rijedak slučaj da je kvalitet kupljenog otpadnog materijala umanjen većim udjelom isječenih komada automobilskih karoserija i sl. u sklopu kojih se nalazi prekomjerna količina bakra i drugih oligoelemenata.

U proizvodnji elektro čelika najviše problema izazivaju bakar i kalaj. Antimon i arsen su slične prirode ali se sreću u manjim količinama. [1,8,10]. Za razliku od fosfora i sumpora koji mogu da se eliminišu u velikom stepenu adekvatnim metalurškim tretmanom, eliminisanje bakra i ostalih oligoelemenata je mnogo teže, a često i nemoguće. Oni imaju manji afinitet prema kiseoniku nego što ga ima željezo i ne mogu se odstraniti iz čelika uobičajenim tehnikama rafinacije čelika koje se danas koriste.





## 1.2. EFEKTI OLIGOELEMENTATA I NJIHOVA INTERAKCIJA

### 1.2.1. BAKAR (Cu)

Dodatak bakra željezu doprinosi stabilizaciji  $\gamma$ -željeza i sniženju tačke topljenja, ograničavajući oblast stabilnosti  $\delta$ -željeza, slika 1.1 [14]. Maksimalna rastvorljivost bakra u  $\delta$ -željezu je  $7,55 \pm 1$  mas % na peritektičkoj temperaturi  $1485 \pm 10^\circ\text{C}$ . Na ovoj temperaturi je  $\delta$ -željezo u ravnoteži sa  $\gamma$ -željezom koje sadrži 8,1 mas % Cu i rastopom sa 12,9 mas % Cu. Sa opadanjem temperature rastvorljivost bakra u  $\gamma$ -željezu se prvo se povećava, dostiže maksimum na oko  $1410^\circ\text{C}$  i iznosi  $13,43 \pm 2$  mas %, zatim se smanjuje i na  $1096^\circ\text{C}$  (peritektikum) je na 8,2 mas %, a na  $850^\circ\text{C}$  (eutektoid) 3,1 mas %. Maksimalna rastvorljivost bakra u  $\alpha$ -željezu je 2,2 mas % na eutektoidnoj temperaturi i naglo se smanjuje sa sniženjem temperature.

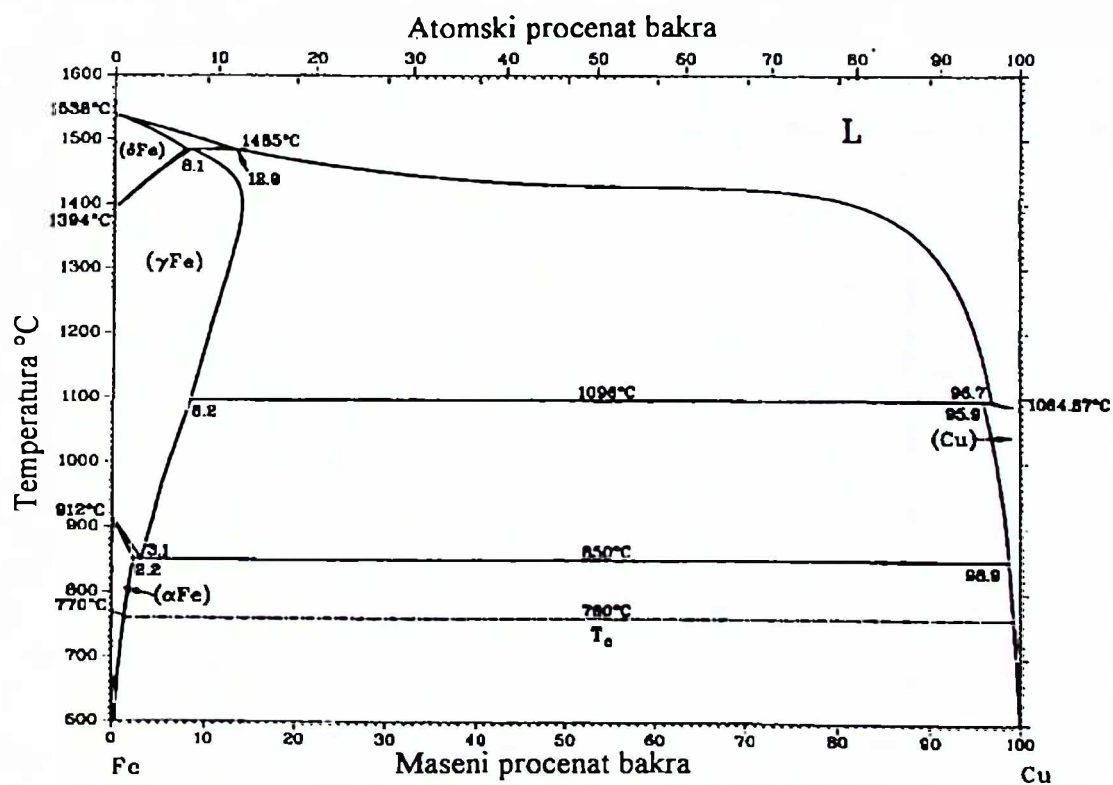
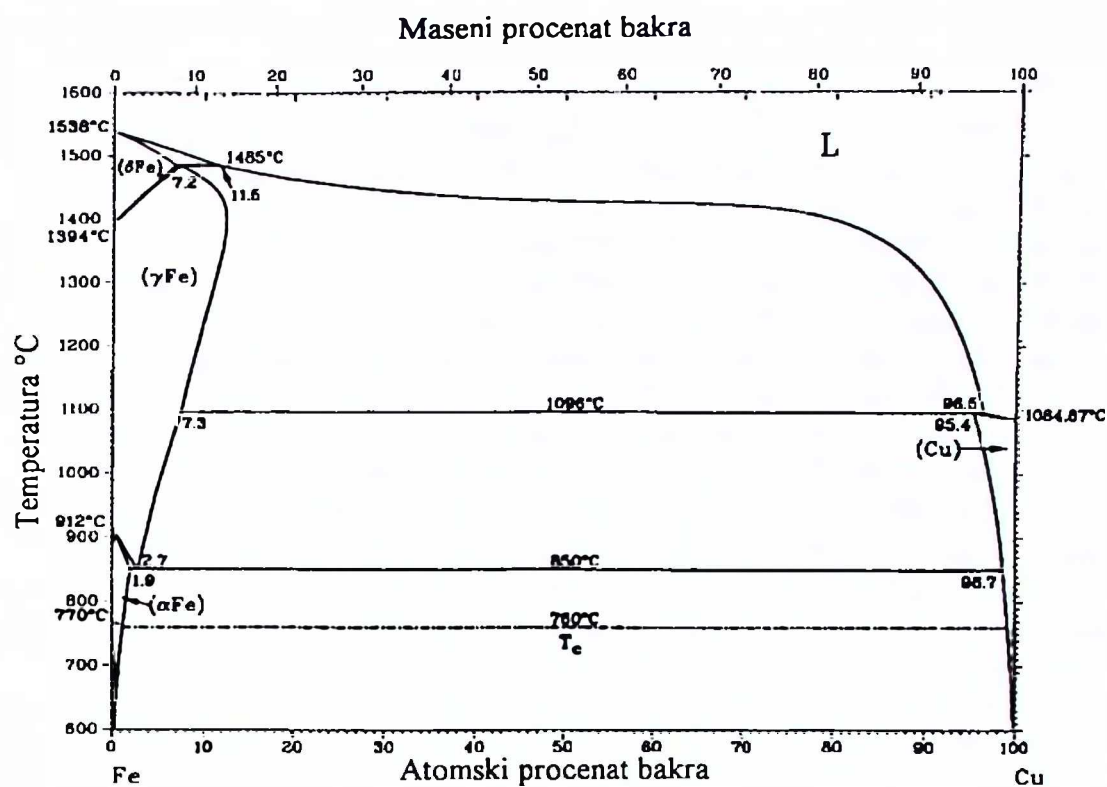
Iz dijagrama stanja željezo-bakar proističu dvije mogućnosti termičke obrade taložnim ojačavanjem (starenjem): a) brzo hlađenje iz  $\alpha$ -oblasti, to jest, sa temperature do  $\sim 850^\circ\text{C}$  pri sadržaju od oko 2,0 mas % Cu; b) brzo hlađenje iz  $\gamma$ -oblasti posebno legura sa većim sadržajem bakra. Pri tome u početku preishodi preobražaj  $\gamma$ -čvrstog rastvora u presićeni  $\alpha$ -čvrsti rastvor iz koga se u procesu otpuštanja taloži suviše rastvoreni bakar. Na taj način, uzastopno proishodi ojačavanje, uslovljeno transformacijom i taložnim ojačavanjem. U zavisnosti od brzine hlađenja i sadržaja bakra moguće je da pri hlađenju poslije valjanja protiču procesi taloženja, koji dovode do povećanja čvrstoće. Pri tome se dobija veći odnos granice tečenja prema zateznoj čvrstoći, nego kod legura željezo-ugljenik, s tim što ovaj odnos s povećanjem sadržaja bakra raste.

Osim, povećane čvrstoće, čelik legiran bakrom ima povećan otpor prema atmosferskoj koroziji, a takođe i poboljšane magnetske osobine i neke druge fizičke osobine. Osnovni razlog ograničene primjene bakra kao legirajućeg elementa u čeliku, bez obzira na njegovo povoljno dejstvo na mehaničke i određene fizičke osobine, jeste sklonost čelika sa povećanim sadržajem bakra ka površinskoj krutosti pri preradi u toplom stanju.

Bakar kao rezidualni element se praktično nalazi u svakom čeliku. Povećan sadržaj bakra se naročito često nalazi kod elektročelika, a potiče iz čeličnog otpada (starog gvožđa) koji je osnovni uložak u elektrolučne peći. Budući da se recikliranjem čelični otpad obogaćuje bakrom, to u cijelom svijetu postoji tendencija ka postepenom i neprekidnom povećanju sadržaja u čelicima.

Smatra se da je sadržaj Cu od 0,2 do 0,30% kod današnje tehnologije obrade čelika sasvim normalan [16].

Površinske greške pri preradi čelika u toplom stanju ispoljavaju se kao sitne površinske pukotine, rastrganost površine i posebni oblici neravnina na površini (pomorandžina kora). Ove greške nastaju kao posljedica kritičkog nagomilavanja bakra na površini neposredno ispod oksidne kore (kovarine). Obogaćivanje površinskog sloja ispod kovarine bakrom je posljedica selektivne oksidacije željeza kao manje plemenitog metala. Bakar se pri tome ne oksidira i nakuplja se na granici metal/oksid [17]. Kada koncentraciji bakra na graničnoj

Slika 1.1. Fazni dijagram *Fe-Cu* [14]

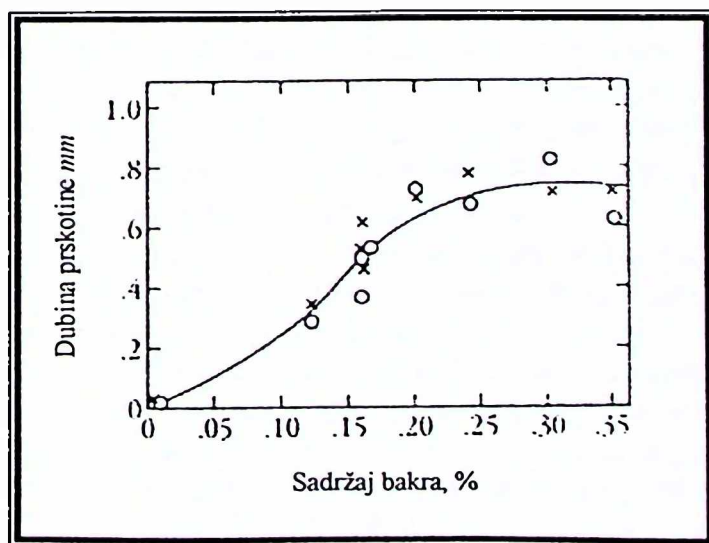


površini "pređe" granicu rastvorljivosti u  $\gamma$  – željezu nastaje tečna faza koja pod određenim uslovima može da penetrira duž granica austenitnih zrna, što dovodi do gubitka plastičnosti površinskog sloja u kritičnom temperaturnom intervalu. Kod određenih uslova zagrijavanja, formiranje tečne faze i njena količina zavisi od prosječnog sadržaja bakra u čeliku i sadržaja drugih elemenata, a posebno nikla.

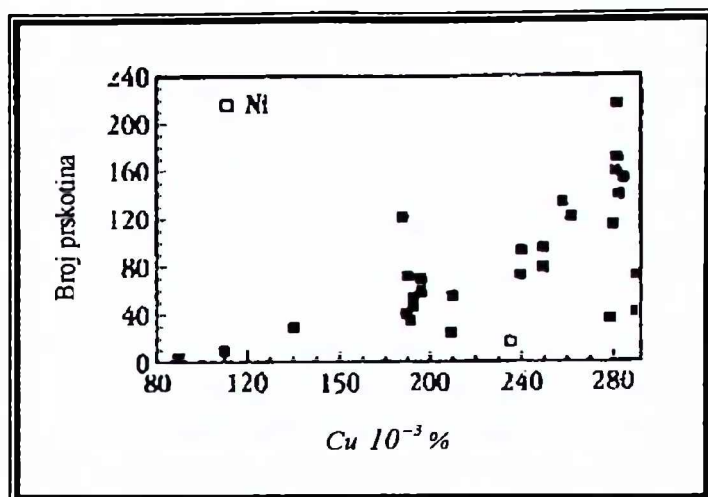
Režim zagrijavanja i atmosfera u peći imaju takođe veliki uticaj na količinu tečne faze bogate bakrom. Potreban preduslov za kritično obogaćivanje površinskog sloja bakrom je oksidacija površine, tj. formiranje debele oksidne kore (kovarine). Mala brzina oksidacije ne dovodi do nagomilavanja bakra na površini. Temperatura zagrijavanja ima takođe veliki uticaj na koncentraciju bakra ispod oksidne kore na površini čelika. Sa rastom temperature se ubrzava oksidacija ali se ubrzavaju i procesi koji vode ka rashodovanju bakra nagomilanog na granici metal/oksid i duž granica austenitnih zrna. To su u prvom redu okluzija čestica bakra u oksidnu koru i difuzija bakra u unutrašnjost austenitnih zrna.

Nagomilavanje bakra na granici metal/oksid i duž granica austenitnih zrna može da dođe do izražaja i u toku kontinuiranog livenja, što u nekim slučajevima uzrokuje pukotine na površini kontinuirano livenog polufabrikata [18,19,20,21]. Da li će da dođe do pojave površinskih grešaka ovog tipa kod livenog polufabrikata zavisi, s jedne strane, od sadržaja bakra i drugih elemenata u čeliku, a s druge strane, od uslova i regularnosti procesa očvršćavanja i inteziteta sekundarnog hlađenja [22,23,24].

U toku kontinuiranog livenja površinska naprezanja su primarno rezultat cikličnog, sekundarnog hlađenja. Dosadašnja istraživanja kod laboratorijskih simulacija, kao i zapažanja u pogonu su pokazala međuzavisnost  $Cu$  i dubine ili broja prskotina, respektivno kao što je prikazano na slikama 1.2a i 1.2b.



Slika 1.2a. Međuzavisnost sadržaja  $Cu$  i dubine prskotine na  $1200^{\circ}C$  za čelik sa  $0,1 - 0,3\% Cu$  [25]



Slika 1.2b. Broj prskotina (dubina > 0.1 mm) u funkciji sadržaja Cu za livenje bluma kod čelika SAE 1042 sa 0,25 Si [21]

### 1.2.2. KALAJ

Kalaj je izraziti alfaženi element. On jako sužava  $\gamma$ -polje u dijagramu stanja  $Fe-Sn$ , slika 1.14a, i zatvara ga približno kod 1.7 mas%. Međutim, rastvorljivost kalaja u  $\alpha$ -željezu na višim i visokim temperaturama je relativno velika. Na 1130°C (monotektikum) kalaj se u  $\alpha$ -željezu rastvara oko 15,6 mas %, a na 910°C (peritektikum) približno 17,7 mas %. Sa daljim opadanjem temperature rastvorljivost kalaja se naglo smanjuje i na 607°C je 7,1 mas %, a na sobnoj temperaturi je zanemarljiva. Budući da se rastvorljivost kalaja u  $\alpha$ -željezu naglo mijenja sa promjenom temperature, to su mogući određeni efekti taložnog ojačavanja, mada ono do sada nije našlo neku praktičnu primjenu. U sistemu  $Fe-Sn$  na višim temperaturama stvaraju se intermetalna jedinjenja tipa  $Fe_3Sn_3$  i  $Fe_3Sn_2$ , a na nižim temperaturama su postojana jedinjenja  $FeSn$  i  $FeSn_2$ .

Kalaj dospjeva u čelik u najvećoj mjeri iz čeličnog otpada koji se koristi kao uložak u čeličanske peći. Do povećanja količine kalaja u čeliku dolazi naročito pri preradi čeličnog otpada koji sadrži znatniju količinu konzervi, otpada bijelog lima, automobilskih karoserija i sl. Budući da je kalaj plemenitiji od željeza to se on u toku metalurških procesa u čeličani ne uklanja iz rastopa.

U čeliku kalaj je sklon znatnoj ravnotežnoj segregaciji po granicama zrna [26,27]. Takođe je sklon segregaciji u ingotu [14] i aksijalnoj segregaciji u kontinuirano livenim gredicama [28,29,30]. Pri otpuštanju čelika kalaj može da uzrokuje otpusnu krtošću usljed ireverzibilne segregacije po granicama prethodnih austenitnih zrna, odnosno po granicama martenzitnih kristala [30,31,32].

Usljed selektivne oksidacije željeza na površini čeličnih proizvoda kalaj kao plemenitiji metal ne oksidiše, već se nakuplja ispod oksidne kore, analogno bakru. Kalaj snažno smanjuje rastvorljivost bakra u austenitu [33]. I time dodatno





pojačava negativno djelovanje bakra na plastičnost površinskog sloja čelika u toplom stanju. Pri relativno niskom sadržaju u čeliku kalaj izrazito pojačava sklonost čelika ka obrazovanju površinskih pukotina pri toploj preradi i kontinuiranom livenju. [34,35,36,37,38].

### 1.2.3. ANTIMON

Antimon kao alifogeni element jako sužava oblast stabilnosti  $\gamma$ -željeza. U dijagramu stanja  $Fe-Sb$ , slika 1.15a, zatvara  $\gamma$ -polje pri sadržaju 2,0 – 2,4 mas  $Sb$  %. [14] Antimon se mnogo više rastvara u feritu nego u austenitu. Mada solidus  $\alpha$ -željeza još nije precizno definisan, pretpostavlja se da se na eutektičkoj temperaturi  $996^{\circ}C$   $Sb$  rastvara u  $\alpha$ -željezu oko 10 mas %.

Antimon je jako sklon ravnotežnoj segregaciji po granicama zrna [26,27], mnogo jače nego kalaj. Pri otpuštanju se u čeliku lako razvija otpusna krtost kao posljedica ireverzibilne segregacije antimona. Po granicama bivših austenitnih zrna odnosno po granicama martenzitnih kristala. [30,31,32].

Budući da je plemenitiji od željeza antimon pri oksidaciji površine čeličnih proizvoda ne oksidiše, nego se nakuplja ispod oksidne kore, slično bakru i kalaju. Antimon snažno smanjuje rastvorljivost bakra u austenitu [33] i negativno utiče na brzinu difuzije bakra iz obogaćenog sloja u unutrašnjost austenitnih zrna. On djeluje kao štetna primjesa u čeliku jer pri relativno niskom sadržaju izrazito pojačava djelovanje bakra na izazivanje površinske krtosti čelika [1,38].

### 1.2.4. ARSEN

Arsen je takođe alifogeni element i sužava oblast stabilnosti  $\gamma$ -željeza. U dijagramu stanja  $Fe-As$ , slika 1.16a,  $\gamma$ -polje se zatvara na koncentraciji 3,5 – 4,0. Arsen je slično fosforu štetna primjesa u čeliku.

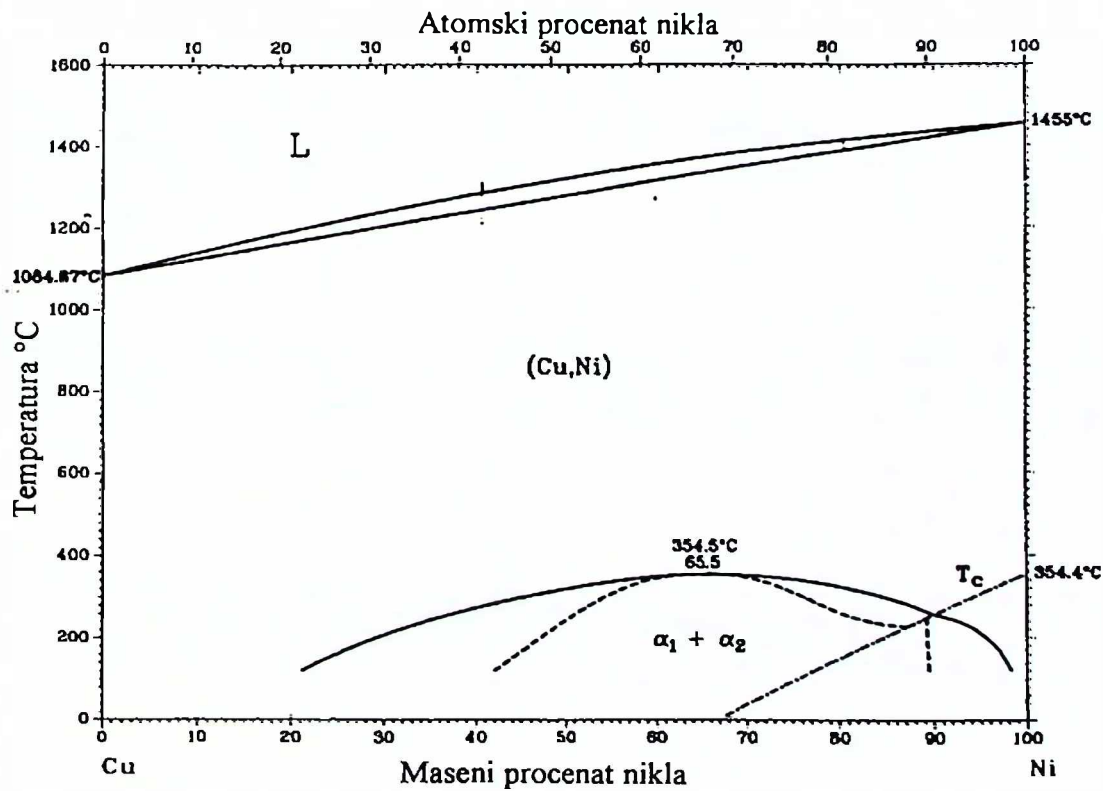
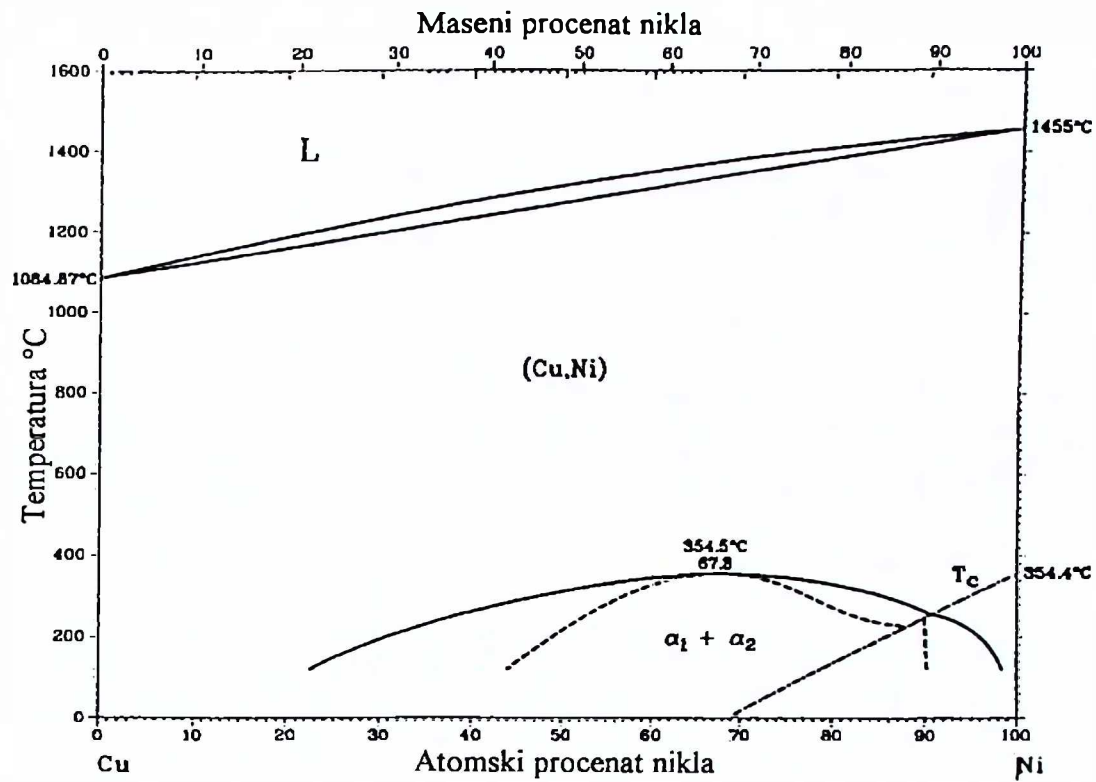
Pošto ima manji afinitet prema kiseoniku u odnosu na željezo, to se ne može odstraniti iz rastopa pri oksidaciji. Arsen je sklon dendritskoj odnosno kristalnoj segregaciji pri očvršćavanju čelika, ali se njegova mikrosegregacija difuzionim žarenjem odstranjuje teže nego mikrosegregacija fosfora [15]. Pri neznatnom sadržaja arsena sklonost čelika ka otpusnoj krtosti kod hromovih i hromniklovih čelika jako se povećava.

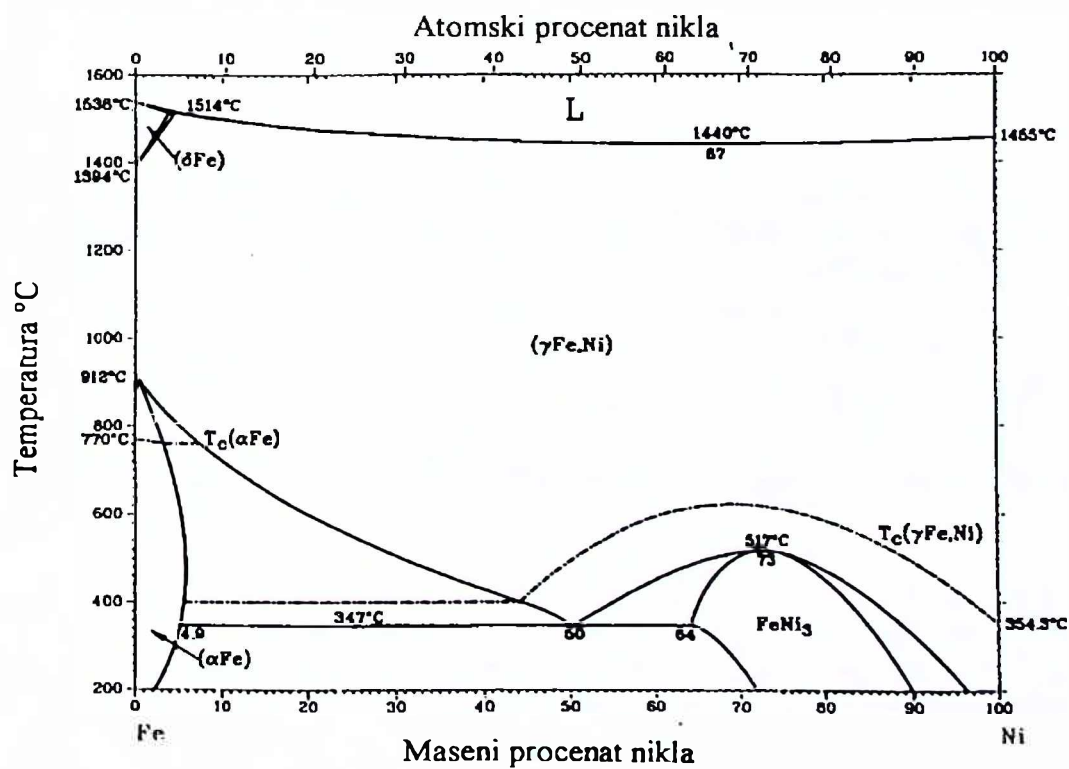
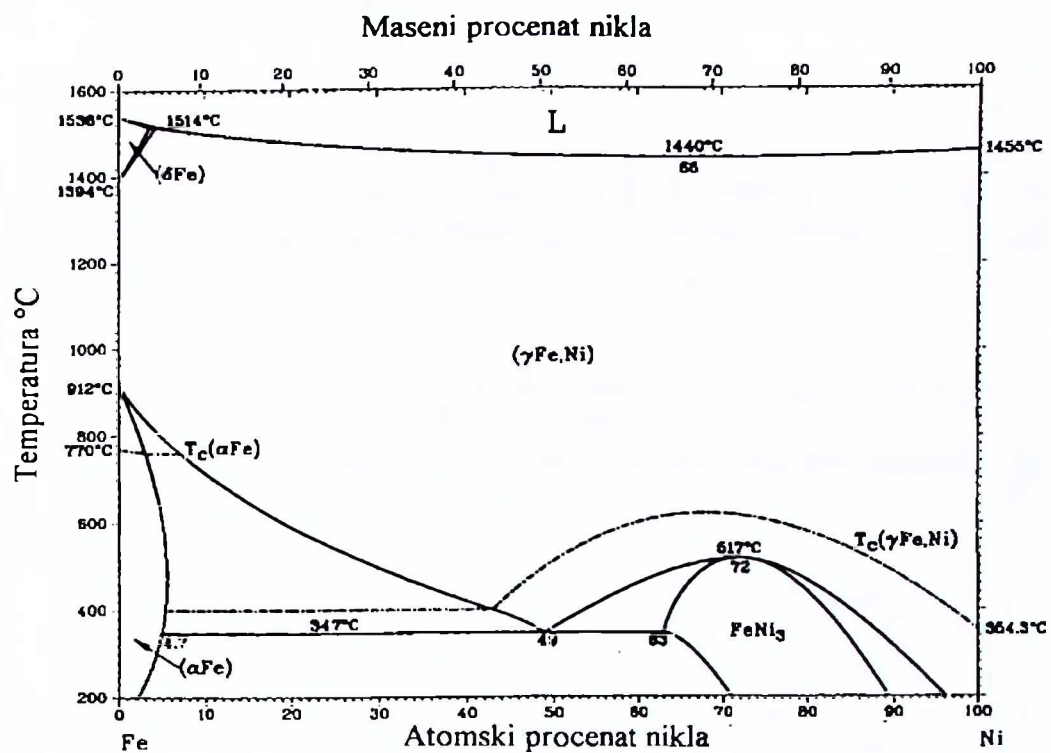
Na pojačanje sklonosti čelika ka površinskoj krtosti koju prouzrokuje nakupljanje bakra ispod oksidne kore, arsen djeluje analogno kalaju i antimonu. On legira nastalu površinsku fazu bogatu bakrom i jako joj snizuje temperaturu topljenja. Arsen takođe jako smanjuje rastvorljivost bakra u austenitu, a utiče i na brzinu difuzije bakra iz obogaćenog površinskog sloja u austenit [30,31,32].



### 1.2.5. NIKAL

Nikal je plemenitiji od željeza i pri oksidaciji površine čeličnih proizvoda neoksidiše, već se nakuplja ispod oksidne kore, slično kao *Cu*, *Sn*, *Sb* i *As* [33,34]. Za razliku od kalaja, antimona i arsena, koji su alfaženi i doprinose stvaranju ferita a jako smanjuju rastvorljivost bakra u austenitu, nikal kao gamaženi elemenat doprinosi stabilizaciji austenita slično bakru i povećava rastvorljivost bakra. Pored toga, prethodna tri elementa drastično snizuju temperaturu topljenja površinske faze bogate bakrom u kojoj su rastvoreni, dok nikal utiče na izvjesno povišenje ove temperature, slika 1.6 i 1.6a.

Slika 1.6. Fazni dijagram  $\text{Cu-Ni}$  [14]

Slika 1.16a. Fazni dijagram *Fe-Ni* [14]





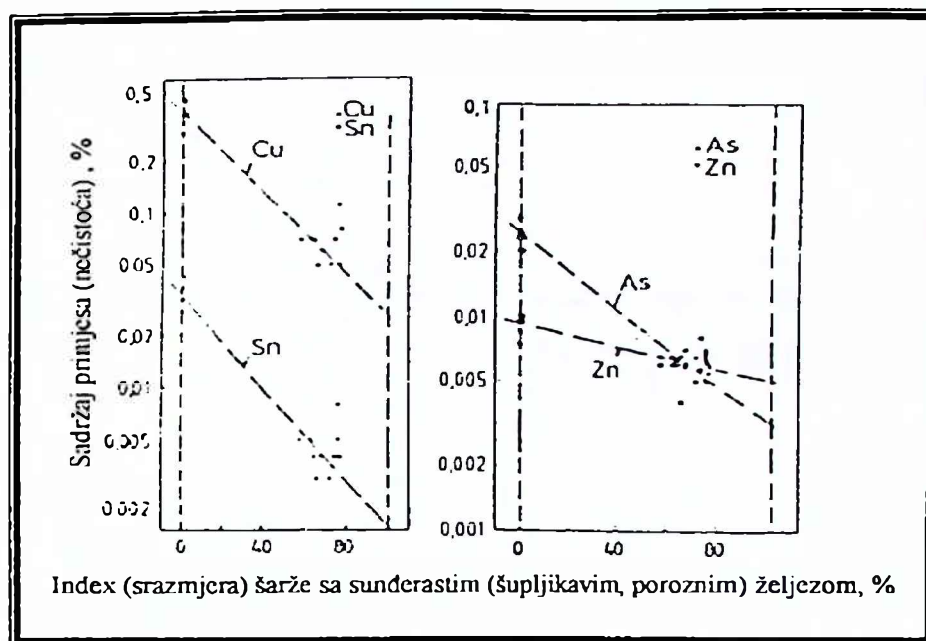
### 1.3. METODE ZA SMANJENJE SADRŽAJA OLIGOELEMENTATA U ČELIKU

*Cu, Sn, Sb i As* imaju manji afinitet prema kiseoniku nego željezo. Zbog toga se ovi elementi koji dolaze sa uloškom u UHP peć ne mogu odstraniti u cjelosti. Elektro hemijski naponski red za neke metale i njihovo ponašanje šarži dati su u tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Elektro hemijski naponski red za neke metale i njihovo ponašanje u čeličnoj šarži [13].

Magnezijum	<i>Mg</i>	↑	Metali koji su manje plemeniti od željeza sa većim afinitetom prema kiseoniku oksidiraju i izdvajaju se u troski.
Aluminijum	<i>Al</i>		
Titan	<i>Ti</i>		
Silicijum	<i>Si</i>		
Vanadijum	<i>V</i>		
Mangan	<i>Mn</i>		
Hrom	<i>Cr</i>		
Željezo	<i>Fe</i>		
Volfram	<i>W</i>	↓	Metali koji su više plemeniti od željeza sa manjim afinitetom prema kiseoniku ne oksidiraju i ostaju u šarži (rastopljenom čeliku)
Molibden	<i>Mo</i>		
Kobalt	<i>Co</i>		
Kalaj	<i>Sn</i>		
Nikal	<i>Ni</i>		
Olovo	<i>Pb</i>		
Bakar	<i>Cu</i>		

Dodatnom preradom prije šaržiranja otpadnog materijala može se smanjiti sadržaj oligoelemenata. Tu spadaju plameno sječenje (rezanje), baliranje, odsijecanje, paljenje, siječenje na komade ili šreder (cutting). [39] Siječenjem na komade, mehaničkom i magnetnom separacijom popravljaju se kvalitet čeličnog otpada [40]. Kao kontra mjera za smanjenje sadržaja oligoelemenata koristi se otpadni materijal najveće čistoće. Posebno efektna mjera je sa direktno redukovanim gvoždem, kao što je ilustrovano na slici 1.7 i tabeli 1.4.



Slika 1.7. Sadržaj pratećih elemenata u zavisnosti od indeksa sunderastog (šupljikavog, poroznog) željeza u električnom procesu proizvodnje čelika [41]

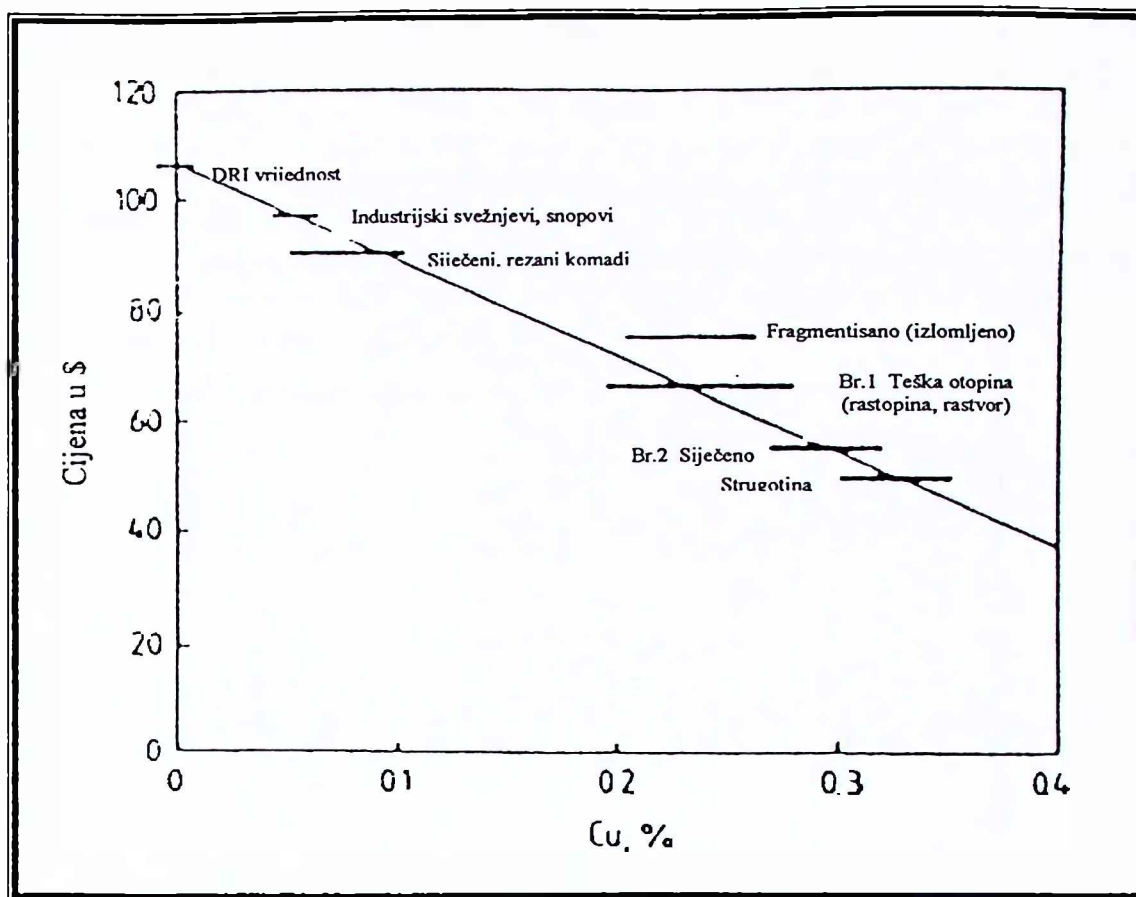
Tabela 1.4. Sadržaj lutajućih elemenata u zavisnosti od tipa šarže, prema (42)

ŠARŽA	Cu	Sn *)	Ni	S	Cu' **)
100% otpadni materijal	0.2	0.015	0.07	0.03	0.37%
60% DRI/40% otp. mat	0.1	0.010	0.05	0.02	0.11%
100% DRI	0.02	0.002	0.01	0.01	0.01%
70% topli metal 30% otp. met	0.04	0.005	0.02	0.03	0.01%

\*) Pretpostavljeno

\*\*)  $Cu' = Cu + 10Sn - Ni - 2S$

Rastvaranje otpadnog materijala je skupo: na primjer, kada se polazi od 0.3% Cu (ili sa 0.02% Sn sa  $Cu/Sn = 15$ , 0.2% Ni i 0.03% S ekvivalent  $Cu_{ekv.} = 0.27\%$ ) pa ide ispod kritičnog nivoa do oko 0.1% Cu (ili sa 0.007% Sn, 0.05% Ni i 0.02% S ekvivalent  $Cu_{ekv.} = 0.08\%$ ) cijena otpadnog materijala bi se povećala negdje od \$50 po toni do \$90 po toni (slika 1.8).



Slika 1.8. Cijena čeličnih otpadaka u zavisnosti od sadržaja Cu u različitim kvalitetima [43]

Ostranjivanje (smanjenje) Cu i Sn može biti preko sulfidnih faza [44] na primjer  $Cu_2S$  i  $SnS$  pomoću legure koja sadrži  $FeS$  i  $Na_2S$ , sa miješanjem tečnog metala argonom.

Druga mogućnost je tretiranje tečnog metala kalcijumom (Ca) u reduciranoj atmosferi gdje se rezidualni elementi kalaj (Sn), antimon (Sb) i As mogu odstraniti kao stabilne intermetalne faze npr.  $Ca_2Sn$  [45].

Neki proizvođači čelika primjenjuju dodavanja Ni šarži radi kontra dejstva na štetan uticaj bakra [46,47,1,49,50,51], na primjer, ako uzmemo šaržu sa 0.25%Cu, 0.025%Sn i 0.015%S kao i 0.15%Ni, biće potrebno da se doda 0.12% Ni (Ni/Cu odnos se povećava od 0.6 do 1.11). Odgovarajući dodatak Ni od 1.2 kg/t predstavljaće povećanje cijene koštanja cca \$30 po toni.

Za budući proces proizvodnje čelika biće važan predmet istraživanja kako ukloniti i promijeniti rezidualne elemente iz čeličnog otpada, promijeniti ih u takav oblik da su stabilni i da nemaju štetan uticaj na okolinu.

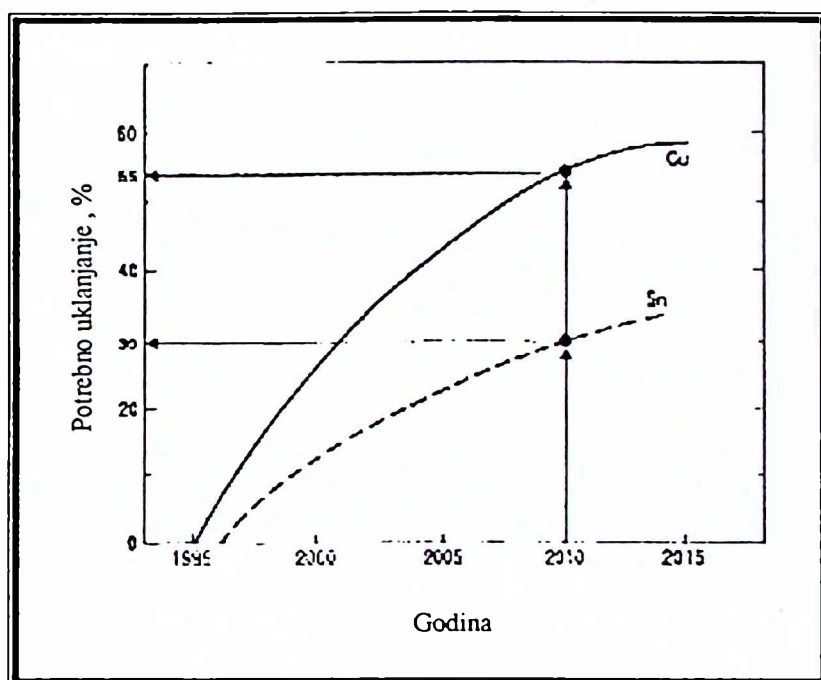
U Japanu su inicirane dvije grupe za istraživačke aktivnosti na ovom problemu.

- Komitet za ulanjanje rezidualnih elemenata iz čeličnog otpada pri Institutu za gvožđe i čelik – Japan (ISIJ) koji ima 23 člana koji se bave fundamentalnim istraživanjima mogućih metoda za uklanjanje rezidualnih



elemenata iz čeličnog otpada već 5 godina od maja 1991. do februara 1996. [52] Japanski istraživački razvojni centar za metale (*ISIJ*) subvencioniran od strane *Ministry of International Trade and Industry (MITI)* je objedinio istraživački projekat koji je sproveden u 13 kompanija u toku 8 godina od maja 1991. do 1998. i koji se bavio proučavanjem praktičnog procesa proizvodnje čelika baziranog na čeličnom otpadu. [53]

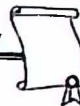
Rezultati studije [54] pri čemu je uzeto u obzir nekoliko pretpostavki, govore da će bakar i kalaj morati da se uklone za 55% i 30% respektivno iz čeličnog otpada do 2010. godine, slika 1.9.



Slika 1.9. Izračunato neophodno uklanjanje bakra i kalaja da bi se sav proizvodni čelični otpad mogao koristiti do 2010. godine

Pretpostavke za proračun neophodnog prosječnog uklanjanja rezidualnih elemenata da bi se mogao koristiti sav proizvedeni otpad su:

1. Proizvodnja sirovog čelika: na istom nivou kao sada (100 miliona tona na godinu);
2. Tipovi i sastav čeličnog otpada: čelični otpad se dijeli u otpad niske klase (teški otpad i isitnjeni otpad) i otpad visoke klase (štancovanje, krzanje), i sirovo gvožđe se koristi za razblaživanje;
3. Proizvodnja čeličnog otpada;
4. Povećanje koncentracije bakra u čeličnom otpadu: 2.5% godišnje;
5. Povećanje koncentracije kalaja : 0.75% godišnje;
6. Kvalitet čeličnih proizvoda: na tekućem nivou.



### 1.3.1. UKLANJANJE OLIGOELMENATA IZ ČELIČNOG OTPADA

#### Mehanička separacija

Kada se automobilske škart usitni na konveccionalan način sadržaj bakra u dobijenom čeličnom otpadu je oko 0.2%. Kada se čelični otpad ohladi do  $-10^{\circ}\text{C}$  ili niže sa sredstvom za hlađenje kao što je tečni azot, iza čega slijedi usitnjavanje i magnetna separacija, sadržaj bakra može se sniziti na 0.04 – 0.06%. Ova tehnologija poskupljuje proces za cijenu tečnog azota (500 – 1000 kg tečnog azota potrebno je za tonu otpada), a komadi otpada mogu biti usitnjeni na veličinu od 10 mm ili manje.

#### Odvajanje (odstranjivanje) bakra kao legure rastapanjem u tečnoj metalnoj kupki

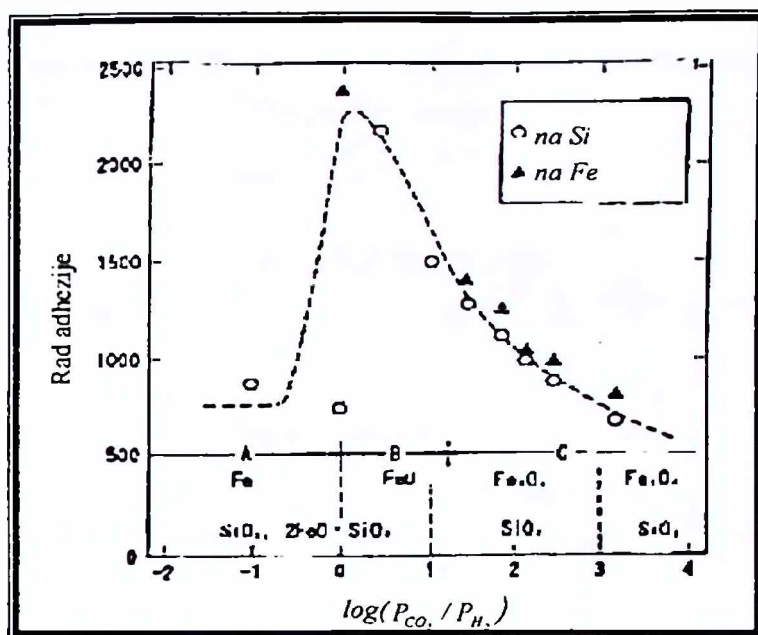
Metalna kupka koja se može upotrijebiti za ovu namjenu može biti istopljeni aluminijum [55], olovo [56] ili magnezijum [57].

#### Uklanjanje bakra korišćenjem razlike u temperaturi topljenja između Fe i Cu

Još 1960. godine Biro radnika US pomišljao je da rastopi i ukloni bakar iz jezgra motora zagrijavanjem do temperature iznad tačke topljenja Cu [58]. Količina uklonjenog bakra znatno zavisi od uslova zagrijavanja. Kada se čelični otpad predgrijava, komadi koji sadrže bakar mogu se izdvojiti do izvjesnog stepena – korišćenjem razlike u tački topljenja, ako je parcijalni pritisak kiseonika u atmosferi podešen na odgovarajući nivo. Uzimajući u obzir da sposobnost kvašenja otpada bakarnim kapljicama zavisi od osobina oksidnog filma stvorenog na otpadu, Hara [59] je sproveo fundamentalna proučavanja. Oksidni film se stvara čeliku sa silicijumom promjenom parcijalnog pritiska u gasnoj fazi na  $1373\text{K}$ , mjeren je ugao kontakta sa rastopljenim bakrom u ravnoteži sa gasnom fazom. Rad adhezije,  $W_{ad}$ , je izračunat iz izmjenjenog ugla kontakta  $\theta$ , i površinskog napona tečne faze pomoću:

$$W_{ad} = \gamma(1 + \cos\theta) \quad (1.1)$$

Međuzavisnost rada adhezije i sastava atmosfere prikazan je na slici 1.10.



Slika 1.10 Rad adhezije,  $W_{ad}$ , tečnog bakra na čeličnom limu u funkciji  $P_{CO_2} / P_{H_2}$ , na 1373 K.

#### Selektivno rastvaranje bakra mokrim procesom

Jezgra motora se potapaju u različite rastvore kao što su aminijski joni (rastvor amonijaka [60] i rastvor tiocijanita [61] koncentrovana azotna kiselina [63] i sumporna kiselina [63]).

#### Metoda za potpomaganje isparavanja bakra

Brzina uklanjanja bakra isparavanjem iz tečnog željeza zavisi od pritiska; energija aktivacije je 160 do 230  $KJ/mol$ . [64] da bi se postiglo uklanjanje bakra 50% ili više tretiranjem velike zapremine tečnog čelika, potrebno je da se obezbijedi znatno veća specifična površina nego pri uobičajenom procesu.

Gore navedene metode mogu se koristiti u kombinaciji da bi se ostvarilo ciljno uklanjanje bakra prosječno za 55%.

Sa praktičnog stanovišta mehanička separacija i sortiranje usitnjavanjem će ostati dominantna metoda u sadašnj vrijeme.

#### Metode za uklanjanje kalaja iz čeličnog otpada

Kalaj se javlja u čeličnom otpadu u dva oblika (a) kalaj u prevlakama; i (b) kalaj rastvoren u čeliku. Metode po kojima se kalaj može ukloniti iz čeličnog otpada u principu su sumirani u tabeli 1.5.





Tabela 1.5. Moguće metode za uklanjanje kalaja iz čeličnog otpada

Oblik kalaja u čeličnom otpadu	Principi uklanjanja		Radna temperatura
Kalaj u obliku prevlaka na čeliku	1. Uklanjanje kalaja elektrolizom		$\leq 50^{\circ}\text{C}$
	2. Piling (ljuštenje) kalajne prevlake	Stvaranje krstog sulfida	$\sim 500^{\circ}\text{C}$
		Stvaranje kovarine	$\sim 900^{\circ}\text{C}$
	3. Isparavanje kalaja kao hlorida		$150-300^{\circ}\text{C}$
Kalaj rastvoren u čeliku	4. Isparavanje kalaja pretvaranjem u sulfid ili suboksid		$1500-2500^{\circ}\text{C}$ (na toplim mjestima) (u toku topljenja pri normalnom pritisku)
	5. Isparavanje elementarnog kalaja		$1500-2500^{\circ}\text{C}$ (unaprijedenim vakuumskim tretmanom)

Otklanjanje Sn iz čeličnog otpada nije ekonomično jer je za jedan red veličine niži u odnosu na bakar. Proučavane su dvije metode za otklanjanje kalaja iz čeličnog otpada kao sekundarna povoljnost pri predgrijavanju i rastapanju čeličnog otpada:

- \* Metoda za oksidaciju površine kalajne prevlake i uklanjanje oksidirane kalajne prevlake u toku predgrijavanja čeličnog otpada [65],
- \* Metoda za isparavanje kalaja kao SnS u toku rastapanja otpada [66]

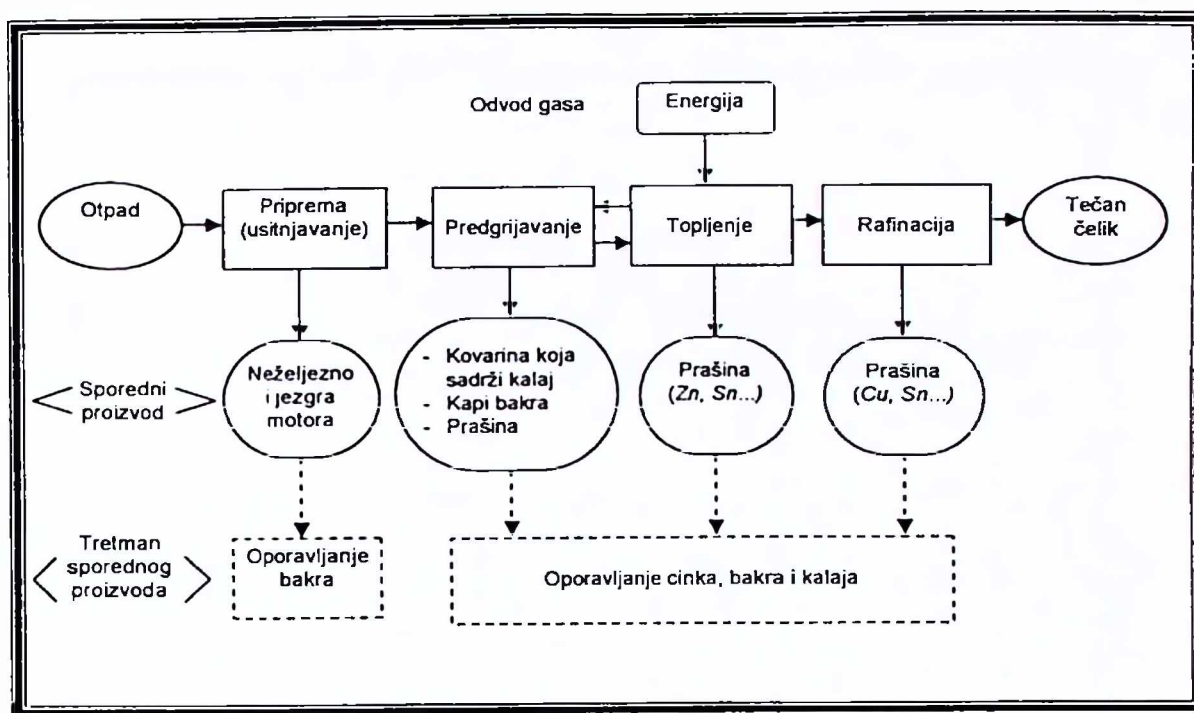
### 1.3.2. TOTALNI SISTEM ZA UKLANJANJE REZIDUALNIH ELEMENATA IZ ČELIČNOG OTPADA

Totalni sistem za rastapanje otpada treba da radi uz minimalnu potrošnju električne energije i omogućiti da se prašina i otpadni gas učine neškodljivim po okolinu kao i uklanjanje bakra i kalaja kao što je prethodno diskutovano.

Totalni sistem koji se sada razmatra konceptijski je ilustriran na slici 1.11. Kako tretirati prašinu i druge proizvode koji sadrže cink, olovo i kalaj, među



drugim rezidualnim elementima i kako ih ekonomično oporaviti za dalje korišćenje, su predmeti koje treba dalje proučavati.



Slika 1.11. Totalni sistem za procesiranje čeličnog otpada

#### 1.4. UTICAJ OLIGOELEMENTATA NA STVARANJE POVRŠINSKIH PUKOTINA U TOPLOM STANJU

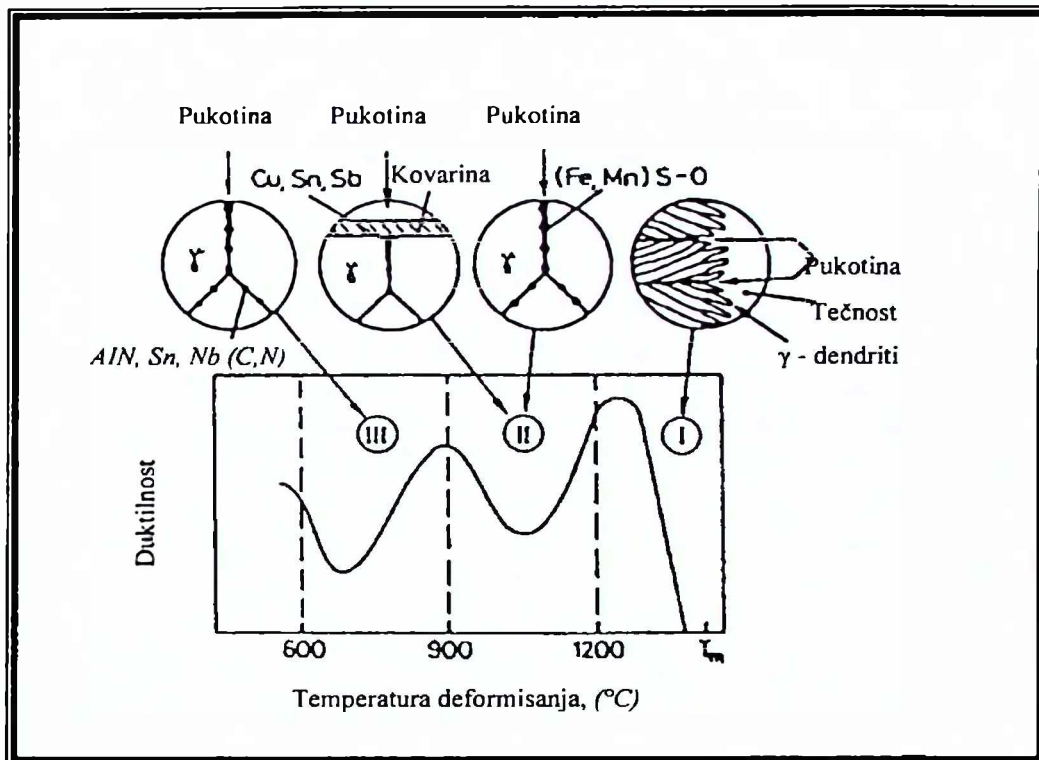
U pogledu nastajanja defekata kod čeličnih proizvoda uopšte se može reći da oligoelementi djeluju na dva načina:

- \* Formiranjem tečnih filmova po granicama dendrita odnosno kristalnih zrna;
- \* Obrazovanjem krtih taloga.

Štetno djelovanje oligoelemenata na plastičnost čelika zavisi od temperature kao što je šematski prikazano na slici 1.12. Fosfor i sumpor su jako skloni dendritskim segregacijama odnosno segregacijama po granicama zrna i prouzrokuju smanjenje plastičnosti u temperaturnim oblastima I i II. Za arsen se takođe pretpostavlja da negativno djeluje na plastičnost u oblasti I [67]. S druge strane, bakar, kalaj, antimon a takođe i arsen se pri oksidaciji površine čelika, kao plemenitiji metali od željeza, nakupljaju na granici oksid/metal i djeluju negativno na plastičnost površinskog sloja u oblasti II. Njihovo štetno djelovanje dolazi do izražaja samo pod uticajem zateznih naprezanja kada se obrazuju površinske



pukotine po granicama austenitnih zrna. Razmatranje problema u vezi sa obrazovanjem krkih taloga i njihovog uticaja na smanjenje plastičnosti čelika u temperaturnoj oblasti III izlazi iz okvira ovog rada, koji je namjenjen spoznaji uticaja oligoelemenata (*Cu, Sn, Sb, As, Ni*) na plastičnost čelika u oblasti II.



Slika 1.12. Područja porasta krtosti (opadanja žilavosti) na visokoj temperaturi u zavisnosti od uticaja temperatura, šematski [23]

U literaturi je veliki broj radova o uticaju bakra i drugih oligoelemenata na pojavu površinskih pukotina u toplom stanju. Pedesetih i početkom šesdesetih godina prošlog vijeka vođene su intenzivne rasprave o uticaju oligoelemenata na stvaranje površinskih pukotina pri toploj deformaciji čelika. Iz toga perioda su posebno zapaženi radovi njemačkih autora, na primjer, *G. Rockrohra* [68], *H. Bucholtza* [69], *K. Borna* [70] i drugih. Potom slijedi period sa relativno malo objavljenih radova koji se bave ovom problematikom. Međutim, krajem osamdesetih godina dvadesetog vijeka i dalje sve do danas objavljeni su mnogi naučni i stručni radovi u kojima se saopštavaju rezultati istraživanja u vezi sa oligoelementima i njihovim uticajem na plastičnost i druge osobine čelika, a posebno na pojavu površinskih pukotina kako u procesu tople prerade [18,9,17,38], tako i u procesu očvršćavanja kontinuirano livenih gredica i slabova [17,67].

Oligoelementi kao što su bakar, kalaj, antimon i arsen imaju manji afinitet prema kiseoniku nego željezo. Zbog toga na površini čeličnih polufabrikata pri zagrijavanju nastaje selektivna oksidacija željeza a pomenuti elementi ostaju neoksidirani i nakupljaju se ispod nastale oksidne kore, gdje se njihova koncentracija jako povećava. [17,37] Pri određenim uslovima zagrijavanja ovi



elementi se koncentrišu i po granicama austenitnih zrna [17,71]. To dovodi do slabljenja veze među zrnima austenita i pod uticajem zateznih naprezanja nastaju međukristalne pukotine na početku procesa deformisanja u toplom stanju, odnosno pri kontinuiranom livenju. Pri valjanju se na površini komada stvara veliki broj poprečnih pukotina, na mjestu kojih se u toku daljeg valjanja formiraju sitne ljuske.

#### 1.4.1. MEHANIZAM NASTAJANJA POVRŠINSKIH PUKOTINA

Sadržaj bakra u čeliku ima presudnu ulogu za stvaranje površinskih pukotina u toplom stanju. Glavni preduslov za pojavu krtosti površinskog sloja čelika i obrazovanje pukotina je nadkritično nakupljanje bakra ispod oksidne kore. U bakrom obogaćenom sloju formira se tečna faza, koja pri određenim uslovima penetrira duž granica austenitnih zrna, slabeći vezu među zrnima tako da pod uticajem zateznih naprezanja nastaju interkristalne pukotine.

Dugo je vremena poznat uticaj bakra na pojavu površinskih grešaka pri preradi čelika u toplom stanju [68,69,70,71,72]. Greške se ispoljavaju kao sitne površinske pukotine, rastrganost, ljuskavost površine, ili kao posebni oblici neravnina na površini (*pomorandžina kora, krokodilska kože i sl.*). [15]

U sklopu razmatranja mehanizma kojim bakar prouzrokuje krtosti površinskog sloja čelika u toplom stanju moraju se imati u vidu dva osnovna aspekta [67].

- I. Formiranje tečne faze bogate bakrom u sloju neposredno ispod oksidne kore kada koncentracija bakra premaši granicu rastvorljivosti kao i njena penetracija duž granica austenitnih zrna i uticaj drugih elemenata.
- II. Uticaj uslova zagrijavanja na intezitet efektivnog nakupljanja bakra pri formiranju oksidne kore i smanjivanje količine tečne faze difuzijom u austenitna zrna i okluzijom čestica u oksidnu koru.



##### 1.4.1.1. FORMIRANJE TEČNE FAZE

Kada koncentracija bakra u obogaćenom površinskom sloju postane veća od granice rastvorljivosti, tada se na peritektičkoj i višim temperaturama formira tečna faza [17,70,71,72,73,74,75]. Kao što se vidi sa slike 1.1 rastvorljivost bakra u  $\gamma$ -željezu na peritektičkoj temperaturi je oko 8%. Pri određenim uslovima zagrijavanja tečna faza nastaje i duž granica austenitnih zrna, jer je na tim mjestima brzina difuzije bakra i drugih elemenata veća nego u unutrašnjosti kristalnih zrna. Usljed toga u površinskom sloju ispod oksidne kore slabi veza među kristalnim zrnima austenita i pod uticajem zateznih naprezanja nastaju interkristalne pukotine.

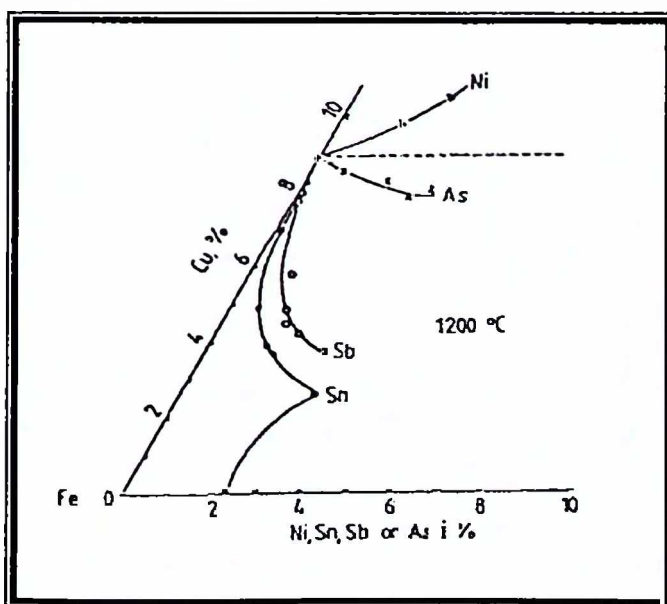


Faze bogate bakrom koje se formiraju ispod oksidne kore redovno sadrže i druge elemente plemenitije od željeza kao što su kalaj, antimon, arsen i nikal. Ovi elementi pri oksidaciji površine čeličnih proizvoda ne oksidišu već se nakupljaju ispod oksidne kore analogno bakru. Kada se na površini formira tečna faza bogata bakrom, nakupljeni kalaj, antimon, arsen i nikal se u njoj rastvaraju obrazujući leguru složenog sastava. [1,25,17,34] Tipični primjeri su sljedeći:

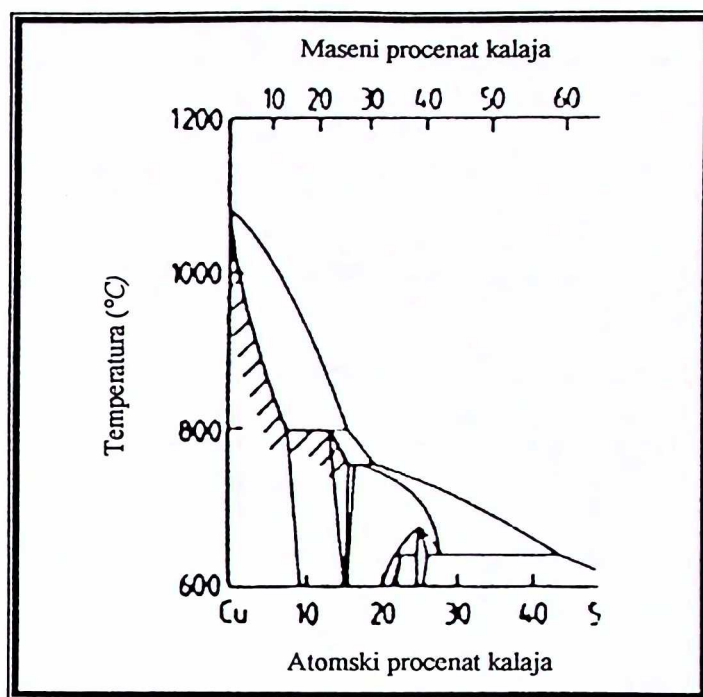
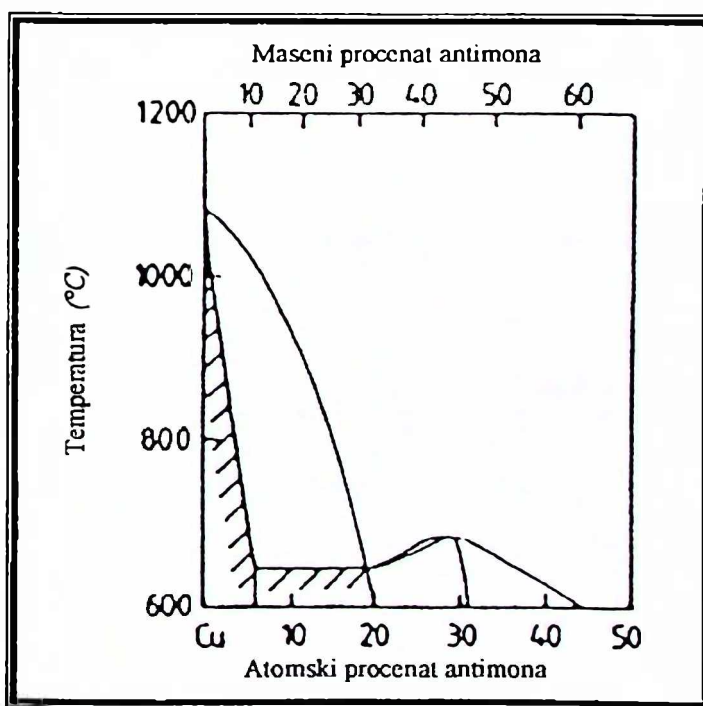
- Primjer A sa 70%Cu, 15%Ni, 10%Sn, 5%Fe [1]
- Primjer B sa 85%Cu, 4%Ni, 5%Sn, 1%Sb, 5%Fe [25]
- Primjer C sa više od 90%Cu, do 2%Ni, do 1,25%As, 0,55%Sb, do 3,8% Sn [17]
- Primjer D do 82%Cu, do 7%Sn i povećan sadržaj Sb [34].

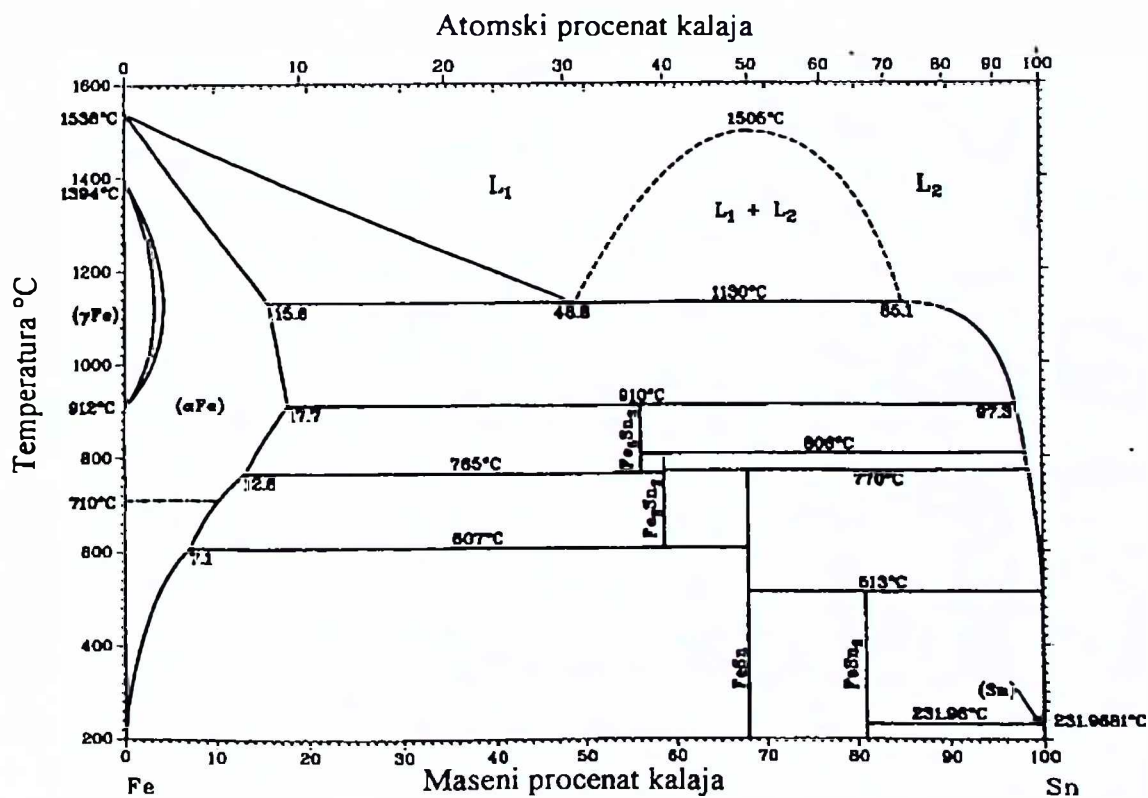
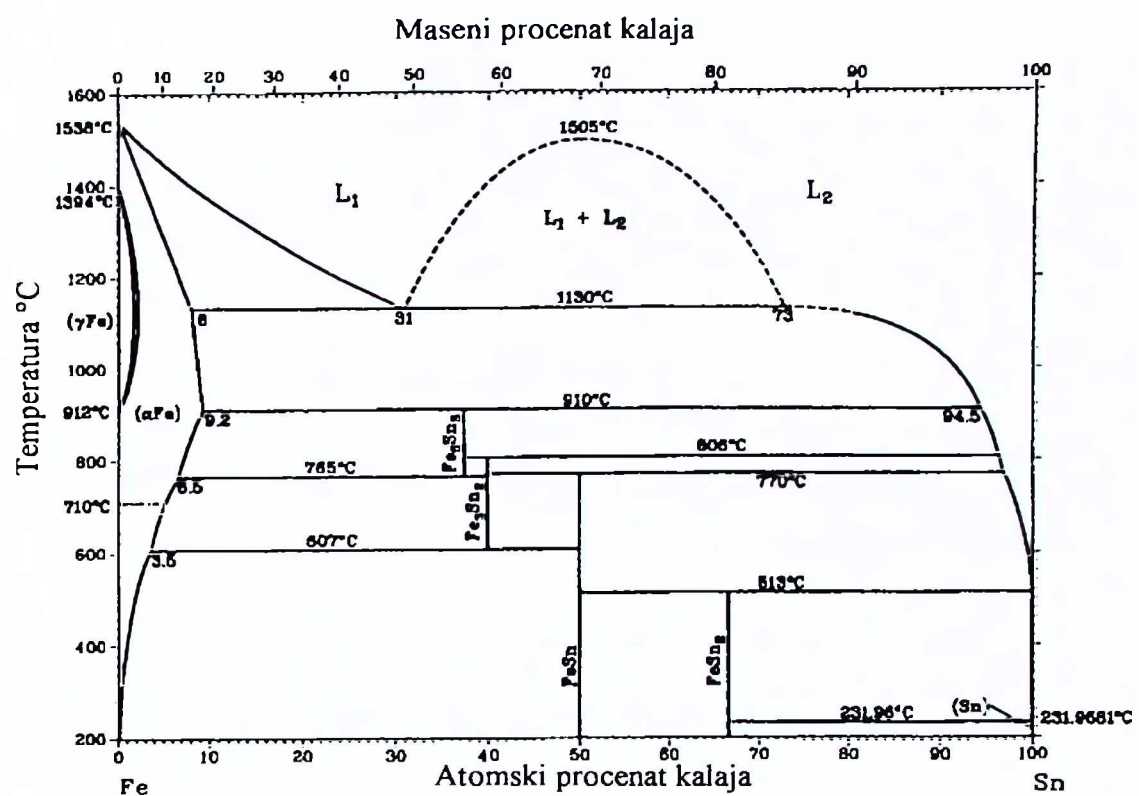
Kalaj i antimon jako smanjuju rastvorljivost bakra u  $\gamma$ -željezu, a u manjoj mjeri i arsen, slika 1.13, i time doprinose povećanju količine bakra u tečnoj fazi. Osim toga, pomenuti elementi rastvarajući se u tečnoj fazi bogatoj bakrom drastično snizuju njenu temperaturu topljenja, slika 1.14 – 1.16a. Takođe, djelujući kao treći elementi u difuzionom sistemu: tečna faza bogata bakrom-austenit, može se očekivati njihov negativni uticaj na brzinu difuzije bakra iz te faze u austenit. [77,32]

Za razliku od kalaja, antimona i arsena nikal rastvoren u tečnoj fazi bogatoj bakrom doprinosi izvjesnom povećanju rastvorljivosti bakra u austenitu, slika 1.13. Nikal takođe povisuje temperaturu topljenja bakrom bogate faze, što se može zaključiti na osnovu dijagrama Cu-Ni, slika 1.6. Prema tome, nikal sadržan u čeliku smanjuje negativan uticaj bakra na plastičnost površinskog sloja čelika.



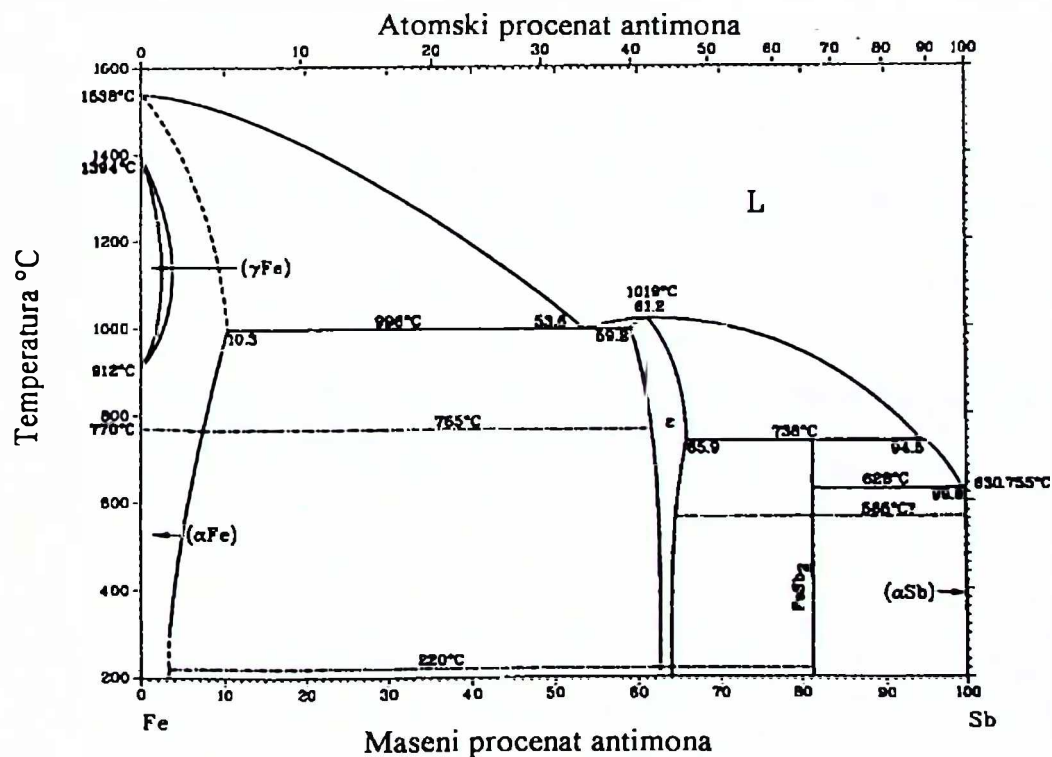
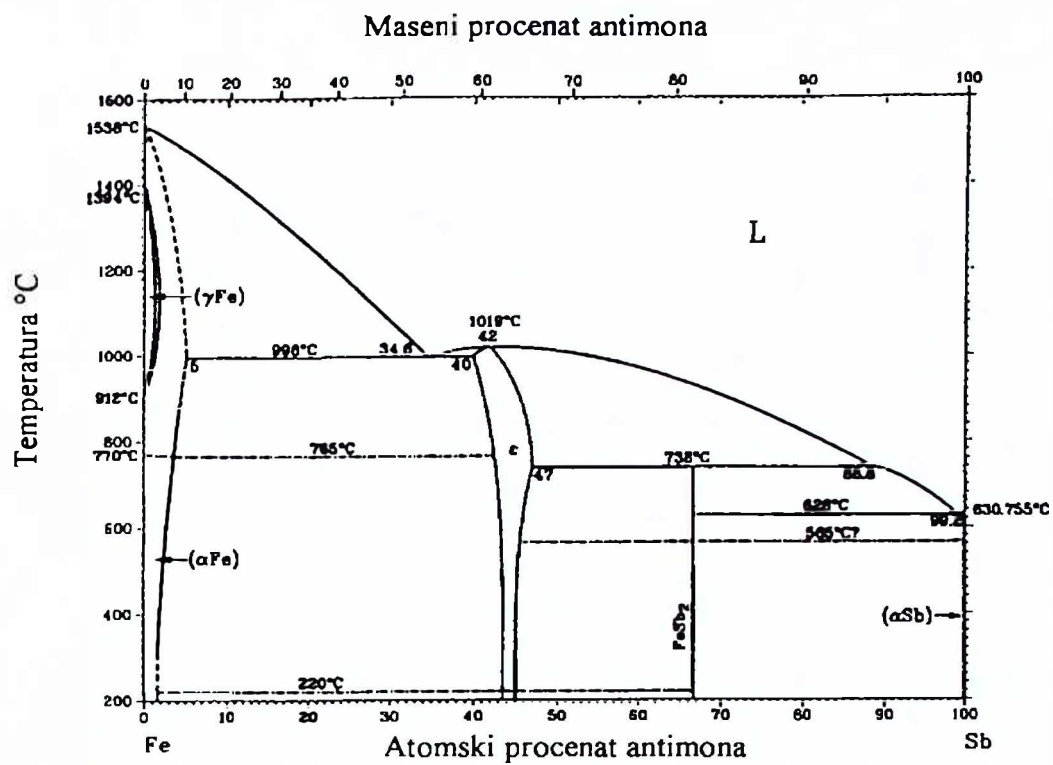
Slika 1.13. Uticaj oligoelemenata na rastvorljivost bakra u austenitu na 1200°C [78]

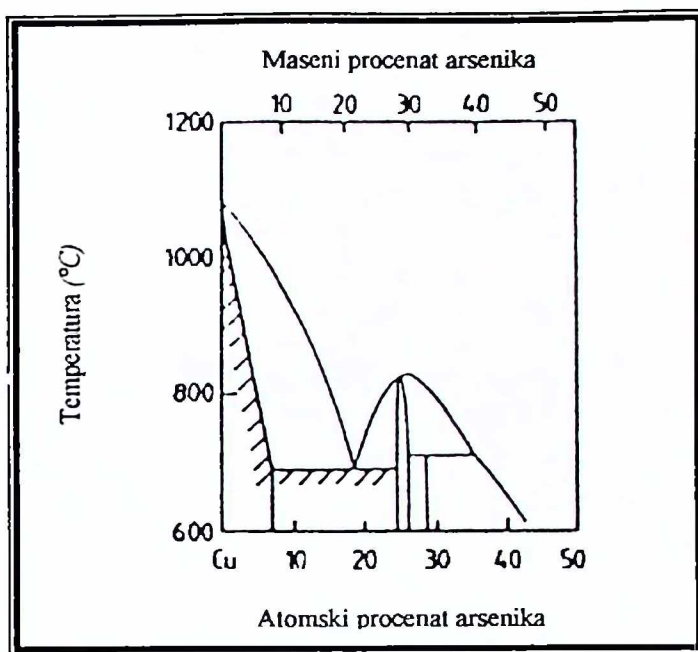
Slika 1.14. Binarni sistem  $Cu-Sn$ Slika 1.15. Binarni sistem  $Cu-Sb$



Slika 1.14a. Fazni dijagram Fe-Sn [14]



Slika 1.15a. Fazni dijagram *Fe-Sb*[14]



Slika 1.16. Binarni sistem Cu-As

#### 1.4.1.2. UTICAJ USLOVA ZAGRIJAVANJA

Intezitet obogaćivanja površinskog sloja bakrom u velikoj mjeri zavisi od uslova zagrijavanja kao što su temperatura zagrijavanja, vrijeme držanja na određenoj temperaturi i atmosfera u peći.

Potreban preduslov za kritično obogaćivanje površinskog sloja bakrom je oksidacija površine čelika. Neophodno je da se formira oksidna kora znatne debljine. Ako se čelik zagrijava u inertoj atmosferi onda ne dolazi do nakupljanja bakra na površini proizvoda.

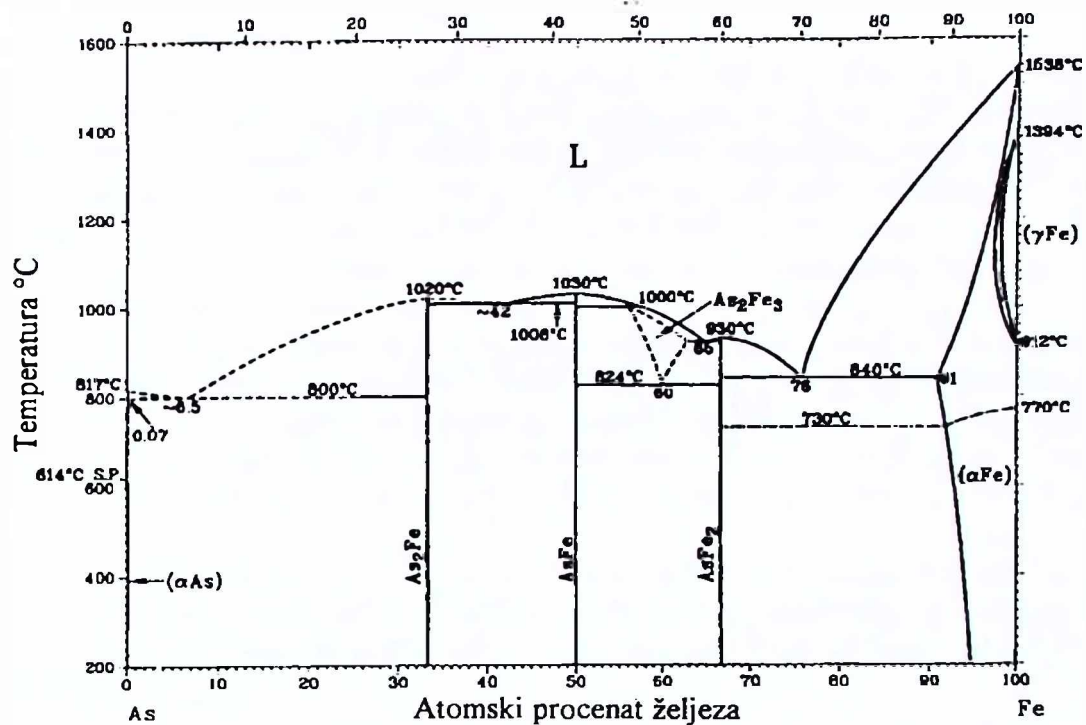
- Vrlo mala brzina oksidacije i niska temperatura zagrijavanja ne dovode do obogaćivanja površine bakrom;
- Vrlo velika brzina oksidacije i visoka temperatura smanjuju obogaćivanje površine bakrom na račun okluzije čestica tečne faze unutar oksidne kore.

Na visokim temperaturama zagrijavanja povećana difuzija bakra iz tečne faze u austenit takođe može da smanji intezitet obogaćivanja površinskog sloja bakrom [25,49]. Prema rezultatima mnogih ispitivanja [70,75,72,49] kritična temperatura zagrijavanja je 1100 – 1150°C.

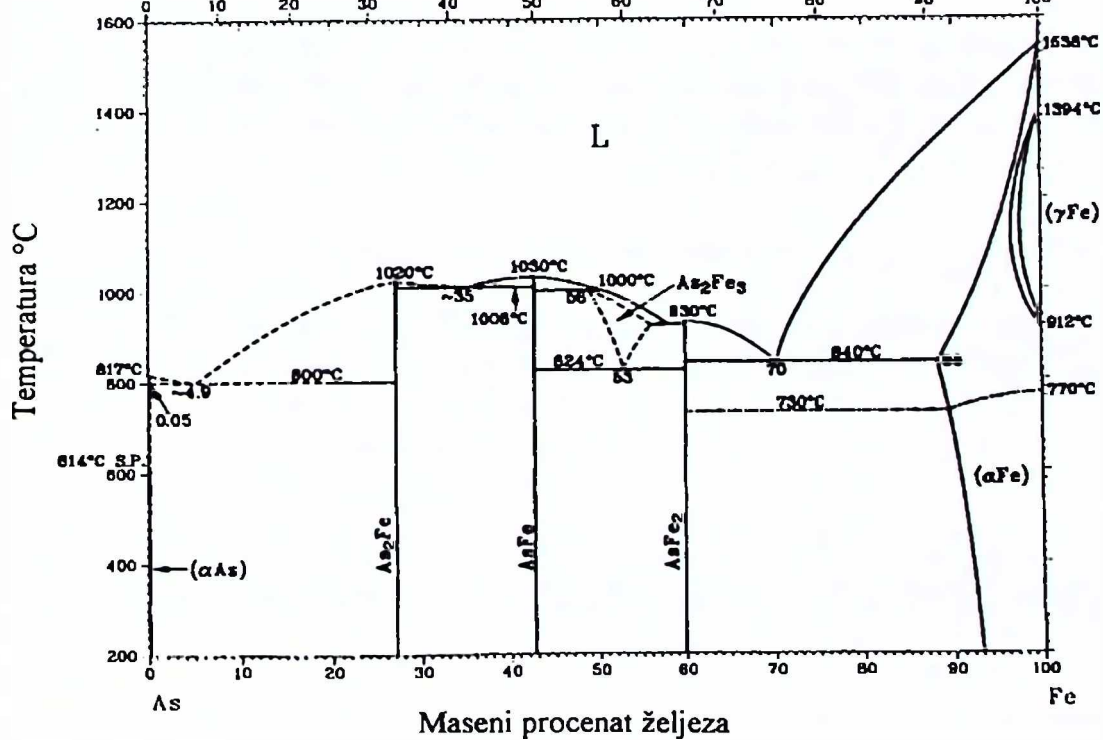
Uticaj atmosfere u peći na obogaćivanje površinskog sloja bakrom se ispoljava u prvom redu preko brzine oksidacije površine čelika. Ispitivanja su pokazala da veći sadržaj kiseonika u atmosferi peći povećava okluziju čestica tečne faze bogate bakrom [49]. Međutim, povećanje sadržaja vlage djeluje suprotno.



## Maseni procenat željeza



## Atomiški procenat željeza

Slika 1.16a. Fazni dijagram *As-Fe* [14]





Na okluziju čestica bakrom bogate faze u oksidnu koru na visokim temperaturama znatan uticaj imaju elementi kao što su nikal, mangan, silicijum, aluminijum i hrom sadržani u čeliku.

Pozitivan efekat nikla rezultuje od obogaćivanja sa njim granice kovarina/metal, kojim se smanjuje brzina oksidacije i podstiče apsorbovanje *Cu*-precipitata u kovarinu [50]. Nikal dakle podstiče okluziju bakra u oksidnu koru zbog unutrašnje oksidacije, što dovodi do akumulacije metalnih *Fe+Ni+Cu* kuglica u graničnoj površini između oksidne kore i osnovnog metala [34,79]. Ovo ima za rezultat modifikaciju hemijskog sastava faze bogate bakrom koja se karakteriše višom temperaturom topljenja.

Koristan doprinos ograničenju efekta bakra povezan je i sa silicijumom (*Si*) jer ovaj element potpomaže *Cu*-okluziju u oksidnu koru, što rezultira daljim smanjenjem efekta bakra na pojavu površinske krtosti u toplom stanju. Silicijum smanjuje dio zapremine bakrom bogate tečne faze i istovremeno povećava naprezanje neophodno za intergranularnu penetraciju tečne faze u čelični matriks [80].

Na suprot *Ni* i *Si*, kalaj (*Sn*) i antimon (*Sb*) ograničavaju intezitet unutrašnje oksidacije čelika i usljed ovog uticaja ograničena je okluzija *Cu* u kovarinu. Pored ovog uticaja antimon (*Sb*) kao površinski aktivan element blokira absorpciju kiseonika što dalje smanjuje *Cu*-okluziju [34].

Osim nikla i silicijuma i drugi rezidualni elementi u čeliku kao što su mangan, aluminijum i hrom djeluju u smislu povećanja *Cu*-okluzije na visokim temperaturama zagrijavanja [49].

U literaturi postoje podaci koji pokazuju da uticaj bakra na površinsku krtost čelika u toplom stanju može da se znatno smanji sumporom, formiranjem sulfida *Cu<sub>2</sub>S* koji prelazi u tečnu fazu [9]. Teoretski, sadržaj sumpora od 0,03% bio bi u stanju da veže 0,15%*Cu* kao *Cu<sub>2</sub>S* ali se pretpostavlja da je stvarna aktivnost sumpora manja. Odvojeno od *Cu*, *Sb* i *Sn* izgleda da takođe reaguju sa (*Fe*, *Mn*)*S* u čeliku jer se u mikrostrukturi livenog materijala primjećuje šareno obojeni talog oko ovog sulfida [81].

Postoje podaci u literaturi da fosfor djeluje povoljno u smislu smanjenja negativnog uticaja bakra na plastičnost površinskog sloja čelika [36]. Seo [9] je pokazao da je pozitivan efekat fosfora sličan uticaju silicijuma i da se sastoji u odlaganju početka prodiranja penetracije duž granica zrna i u pomjeranju ovog procesa ka višem nivou naprezanja.

#### 1.4.2. OBRAZOVANJE POVRŠINSKIH PUKOTINA PRI KONTINUIRANOM LIVENJU

Oligoelementi mogu da izazovu stvaranje površinskih pukotina i kod kontinuirano livenih proizvoda u toku njihovog očvršćavanja. Kontinuirano livenje čelika obično se izvodi u savijenom kristalizatoru sa žilom koja se izravna još u toku očvršćavanja unutrašnjih slojeva metala. Za vrijeme ove operacije pojavljuje se naprezanje u gornjem dijelu površine žile, što rezultira stvaranje pukotina [91]. Temperatura ravnjanja obično pada u područje koje je najčešće između 1150°C i



650°C. Izotermalni ogledi na zatezanje, izvedeni pri brzini zatezanja od oko  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, koja odgovara brzini deformacije čelika za vrijeme ravnjanja žile, pokazuju da je na ovoj kritičnoj temperaturi nađen lokalni minimum duktilnosti u toplom stanju [92,93]. Analiza fizičko-metalurških aspekata mikrostrukture u okolini pukotina pokazala je da su površinske pukotine nađene kod kontinuirano livenih proizvoda takođe povezane sa obogaćivanjem površinskog sloja bakrom i kalajem [93,94,95,96,97,98,102], do koga dolazi usljed selektivne oksidacije željeza.

Mehanizam formiranja oksidne kore pri kontinuiranom livenju nije još detaljno proučen. Uprkos relativno kratkom vremenu zadržavanja očvrslag čelika na visokoj temperaturi, nađeno je da gubitak metala nastao oksidacijom pri kontinuiranom livenju skoro istog nivoa, kao tipični gubitak u valjaoničkoj peći u trajanju od 1h na 1200°C sa ukupnim vremenom zagrijavanja 3h [103]. Formiranje oksidne kore se svakako ubrzava njenim odstranjivanjem u kanalu za sekundarno hlađenje i zbog dejstva vodećeg valjka za žilu. Pored toga, atmosfera u okolini površini žile se može smatrati visoko oksidirajućom. Visok sadržaj vodene pare može takođe da smanji Cu-okluziju u oksidnu koru te, prema tome, da pojača površinsku krtost čelika.

Da bi se spriječilo obrazovanje kovarine i obrazovanje poprečnih površinskih pukotina što je moguće više, trebalo bi učiniti inertnom atmosferu oko površine žile kao što se to radi pri direktnom livenju traka [104]. Relevantna ispitivanja na ugljeničnim čelicima su pokazala da je livena površina trake bez pukotina čak i kada je dodato 8%Cu i 0.4%Sn [22].

Za vrijeme operacije ravnjanja kontinuirano livene žile, koja očvršćava u savijenom kristalizatoru, pojavljuju se zatezna naprezanja u gornjem dijelu površine žile, pa ukoliko je usljed oksidacije površine nastalo nakupljanje bakra i kalaja ispod oksidne kore, stvaraju se uslovi za nastanak sitnih interkristalnih pukotina na samoj površini.

Učestanost pojave interkristalnih pukotina zavisi i od primijenjenih uslova sekundarnog hlađenja [103,25,21]. Velika brzina hlađenja smanjuje stvaranje oksidne kore (kovarine) ali povećava termička naprezanja koja na površini kontinuirano livenog proizvoda djeluju na zatezanje.

## 1.5. DEFINISANJE MAKSIMALNO DOZVOLJENE KOLIČINE BAKRA U ČELIKU

Kada koncentracija bakra ispod oksidne kore postane viša od granice njegove rastvorljivosti u  $\gamma$  – željezu dolazi do peritektičke reakcije koja snizuje temperaturu solidusa na 1094°C. Prema tome, na ovoj ili višim temperaturama može da se formira tečna faza bogata bakrom i da prouzrokuje površinske pukotine pri toploj preradi čelika.

Faza bogata bakrom koja se formira ispod oksidne kore, redovno sadrži i druge rastvorene elemente koji su plemenitiji od željeza i koji ne oksidiraju, na primjer, Sn, As, Sb, i Ni. Sadržaj ovih elemenata u nastaloj fazi zavisi u prvom redu od njihove prosječne koncentracije u čeliku i od uslova zagrijavanja.



Kalaj, arsen i antimon djeluju u smislu formiranja ferita tako da oni snažno smanjuju rastvorljivost bakra u  $\gamma$  – željezu, dok nikal stabilizator austenita, povećava rastvorljivost bakra. Osim toga, prethodna tri elementa drastično snižuju temperaturu čvrstih rastvora koje formiraju sa bakrom, a nikal rastvaranjem u bakru izaziva neznatno povišenje solidus temperature.

Elementi kao što su *Si*, *Mn*, *Al* i *Cr* smanjuju sklonost čelika sa povišenim sadržajem bakra ka obrazovanju površinskih pukotina, jer povećavaju okluziju bakra na visokim temperaturama [22].

Ispitivanja su pokazala da se uticaj bakra na stvaranje površinskih pukotina pri toploj deformaciji znatno smanjuje prisustvom sumpora.

### 1.5.1. KOMBINOVANO DEJSTVO OLIGOELEMENATA

Između bakra i drugih elemenata postoji kompleksna interakcija. Bilo je dosta pokušaja da se ovo kombinovano dejstvo opiše bakar ekvivalentima kao što su:

$$Cu_{ekv} = Cu + Sn, \quad [88] \quad (1.2)$$

$$Cu_{ekv} = Cu + 7,8 Sn, \quad [83] \quad (1.3)$$

$$Cu_{ekv} = Cu + 8Sn + 3As, \quad [84] \quad (1.4)$$

$$Cu_{ekv} = Cu + 10Sn, \quad [85] \quad (1.5)$$

Empirijski izrazi tipa:

$$Cu + 8Sn \leq 0,4 \quad [86], \quad (1.6)$$

za koje je nađeno da se koristi u praksi za određivanje tolerantnog nivoa reziduala, mogli bi da se odnose na fazne granice u trojnom dijagramu. Na primjer, polovina bogate sa bakrom granice  $\gamma$  faze u :

*Fe – Cu – Sn* sistemom može se aproksimirati pravom linijom po jednačini:

$$Cu + 6Sn = 9 \quad [86], \quad (1.7)$$

$$Cu + 8Sn \leq 0,4, \quad (1.8)$$

da je odnos,  $Cu / Sn > 4$ .

Sada koristan vodič u ograničavanju koncentracije reziduala koje se mogu tolerisati i one koja je do izvjesnog odnosa zasnovana na ovim novim raspoloživim konstitucionim podacima mogao bi da bude:

$$Cu + 6(Sn + Sb) \leq 9 / E \quad [86], \quad (1.9)$$

gdje je *E*, faktor obogaćenja koji se definiše (određuje) pomoću:

$$E = \frac{\text{Pr osječna koncentracija reziduala u podko var ini}}{\text{Ukupna koncentracija reziduala}}$$

Tom faktoru Vodopivec je opovrgao tačnost [17], jer je ustanovio da se sakuplja tačnost iz *Cu*, *Sn* i *Sb* u sitne kapljice između kovarine i čelika ostvarujući



velika lokalna obogaćenja, koja dostižu vrijednost 100 i više od prosječnog sastava.

Da bi se izbjegla krtost u toplom stanju, *Melford* [87] je predložio da:

$$Cu + 6(Sn + Sb) \leq k, [86] \quad (1.10)$$

gdje  $k$  zavisi od stepena obogaćenja što opet zavisi atmosfere u peći, vremena držanja i temperature u peći.

Uticaj oligoelemenata postaje mnogo komplikovaniji ako treba uključiti pozitivno dejstvo nikla i sumpora na smanjenje sklonosti čelika ka obrazovanju površinskih pukotina, kao dejstvo silicijuma, mangana, aluminijuma i hroma na evaporaciju bakra. Što se tiče dejstva nikla predloženo je nekoliko bakar-ekvivalenata kao:

$$Cu_{ekv} = Cu + 10Sn - 0,4Ni. [87] \quad (1.11)$$

$$Cu_{ekv} = Cu + 5Sn - Ni. [87] \quad (1.12)$$

Drugi prilaz je utvrđivanje  $Ni/Cu$  [46] odnosno za koji se smatra da ako je veći od 1,0 onda je negativan uticaj bakra eliminisan. Predložen je potpuno uprošćeni  $Cu$  – ekvivalent, koji uzima u obzir i dejstvo sumpora, u obliku:

$$Cu_{ekv} = Cu + 10Sn - Ni - 2S. [9] \quad (1.13)$$

( $10Sn$  je predloženo da bi se uključili skriveni efekti koji potiču od arsena i antimona).

Fisher [88] je proučavajući uticaj dodatka nikla na sprečavanje tečne faze bogate sa  $Cu$  pokazao da odnos  $Ni:Cu$  mora biti u opsegu 1,5 do 2,0 da bi se povećala rastvorljivost  $Cu$  u austenitu i tako spriječila krtost u toplom stanju.

Fisher [88] je takođe istakao da je odnos  $Ni:Cu$  od 1,5 do 2,0 potreban da bi  $Ni$  povećao rastvorljivost  $Cu$  i spriječio stvaranje tečne faze, dok odnosi 1:1 i manji mogu biti efikasni u potpomaganju oksidacije i nakupljanja ispod kovarine na niskim temperaturama, kao npr.  $1150^{\circ}C$ .

### 1.5.2. DOZVOLJENI SADRŽAJ OLIGOELEМЕНATA U ČELIČNIM PROIZVODIMA

U sljedećim primjerima predstavljeni su efekti oligoelemenata u čeličnom otpatku u hemijskim analizama dvije vrste čelika, pri čemu se uzima u obzir i uloga postupka proizvodnje čelika u konvertoru i u elektrolučnoj peći (tabela 1.6.). Najprije treba biti približno izračunat primjer za veliku grupu profilnih proizvoda, pri čemu se radi jednostavnosti pretpostavljeni srednji sadržaji ugljenika između 0,10 i 0,40%, koje kod oba postupka proizvodnje čelika treba podesiti. Inače, on se nalazi sa elementima bakar, hrom, nikal i molibden, za koje su kod profilnih proizvoda utvrđene granice tolerancije, naime za bakar do 0,25%, za hrom do 0,20%, za nikal do 0,25% i za molibden do 0,10%. Kod ovog





razmatranja, ostalim elementuma ne treba poklanjati dalju pažnju po pitanju sastavljanja čeličnog otpatka.

Ako proizvodnja ovih vrsta čelika treba da se vrši u elektro pećima, sadržaj ovih oligoelemenata u ukupnom ulošku čeličnog otpatka u najboljem slučaju može biti određen ovim gornjim granicama. Ako se one ne smiju prekoračiti, jer razblaživanje u ovom slučaju u procesu proizvodnje elektro čelika nije predviđeno, pa prevođenje u trosku (Tabela 1.6.) nije moguće.

Za takve profilne proizvode lakša je proizvodnja čelika u konvertoru. Ako se za ovaj proces proizvodnje čelika ulaganjem sirovog gvožđa pretpostavi razblaživanje od oko 3:1 (75% sirovo gvožđe i 25% čelični otpadak), pokazalo bi se kod nekog srednjeg sastava sirovog gvožđa za nikal i molibden ravno 0%, za bakar 0,01% i za hrom 0,03% dopušteni sastav čeličnog otpatka u kojem sadržaj bakra može iznositi do 1%. Za hrom bi bilo dozvoljeno maksimalno 0,70%, za nikal 1% i za molibden maksimalno 0,40%. Za konvertorski proces proizvodnje čelika i za pripremanje čeličnog otpatka to ne bi predstavljalo nikakav problem.

Tabela 1.6. Hemijski sastav i maksimalni sadržaj za oligoelemente u profilnim proizvodima i tankim limovima kao i dozvoljeni sadržaj u čeličnom otpatku[13].

Element	Profilni (dugi) proizvodi	Tanki lim
<i>C</i>	0,100 – 0,400	0,020 – 0,035
<i>Si</i>	≤ 0,300	≤ 0,020
<i>Mn</i>	0,500 – 1,500	0,15 – 0,22
<i>P</i>	≤ 0,025	≤ 0,012
<i>S</i>	≤ 0,030	≤ 0,012
<i>Al</i>	~ 0,020	0,025 – 0,045
<i>Cu</i>	≤ 0,250	≤ 0,040
<i>Cr</i>	≤ 0,200	≤ 0,040
<i>Ni</i>	≤ 0,250	≤ 0,040
<i>Mo</i>	≤ 0,100	≤ 0,010
<i>Cu, Cr, Ni, Mo</i>		$\Sigma \leq 0,130$ (0,100)
Odnos ulaganja Sirovo gvožđe : čelični otpadak = 3:1		
Srednja analiza sirovog gvožđa: <i>Ni</i> i <i>Mo</i> = 0%		
<i>Cu</i> = 0,01%		
<i>Cr</i> = 0,03%		
Iz toga rezultira srednja analiza čeličnog otpatka sa:		
<i>Cu</i>	Max. 1,00	Max. 0,13
<i>Cr</i>	Max. 0,71	Max. 0,07
<i>Ni</i>	Max. 1,00	Max. 0,16
<i>Mo</i>	Max. 0,40	Max. 0,04



Kao drugi primjer treba na ovaj način analizirati proizvodnju tankog lima, koji je u suštini karakterisan sadržajem ugljenika od 0,02% do 0,035%. Za prethodno navedene oligoelemente kod tankih limova su ustanovljene mnogo niže gornje granice. One su za bakar, hrom i nikal 0,04%, a za molibden 0,01% (Tabela 1.7.). Može se čak postaviti i pooštreni zahtjev da zbir ovih oligoelemenata ne smije prekoračiti 0,13% ili samo 0,10%, kako se to u poslednje vrijeme već radi. Kod takvih analitičkih zahtjeva postupak za elektro čelik sa 100%-tnim uloškom čeličnog otpatka nema nikakvih šansi. Tako čisti čelični otpadak ne treba isporučivati po suviše niskim cijenama. Kod konvertorske proizvodnje može se, nasuprot tome, postići razblaživanje uloženog čeličnog otpatka preme prethodno pokazanom računskom postupku. U saglasnosti sa tim dozvoljeni sadržaji oligoelemenata u čeličnom otpatku su bakar 0,13%, za hrom 0,07%, za nikal 0,16% i za molibden 0,04%. Nikal i molibden su u svakodnevnoj čeličanskoj praksi od podređenog značaja, jer se ovi analitički podaci rjeđe prekoračuju nego za elemente bakar i hrom. Ukupno, svi podaci već sadrže vrlo stroge zahtjeve za sastav čeličnog otpatka. Međutim, oni se mogu dostići brižljivim i pažljivim klasiranjem.

Prema analizi materijala, na ovom mjestu se može izvesti opšti zaključak da profilni dugi proizvodi uopšte mogu sadržati više oligoelemenata nego pljosnati proizvodi. Ali, u svakom zaključku ima izuzetaka, kao npr. čelični višezilni kabal kod profilnih proizvoda koji u odnosu na analitičke zahtjeve ima slične precizne podatke kao i tanki lim.

Načelno je moguće proizvesti čelike velike čistoće u elektro pećima, ukoliko se uloženi čelični otpadak razblaživanjem sa čistim materijalima kao što su tečno sirovo gvožđe, spužvasto gvožđe ili karbid gvožđe u analitičkim podacima za oligoelemente može sniziti (sabiti) unutar zahtjevanih granica. Sa čeličnim otpatkom kao jedinim materijalom za ulaganje ovo nije moguće.

Tabela 1.7. Evropska kvalifikacija čeličnog otpada

Tip čeličnog otpada	Specifikacioni kod	Sadržaj primjese u %		
		Cu	Sn	Cr, Ni, Mo
Stari (zastareli) čelični otpaci	E 3	≤0,250	≤0,010	≤0,250
	E 1	≤0,400	≤0,020	≤0,300
Povratni čelični otpaci sa malim sadržajem pratećih elemenata bez prevučenog čelika	E 2		≤0,0300	
	E 8		Σ≤0,0300	
	E 6		Σ≤0,0300	
Izrezani čelični otpaci	E 40	≤0,250	≤0,020	
Čelična strugotina	E 5 H	Predmet dodatne specifikacije		
	E 5 M	≤0,400	≤0,030	Σ≤1,0
Čelični otpaci sa velikim sadržajem pratećih elemenata	EHRB	≤0,450	≤0,030	Σ≤0,350
	EHRM	≤0,400	≤0,030	Σ≤1,0
Izrezani čelični otpaci iz opštinskih peći za spaljivanje smeća	E 46	≤0,500	≤0,070	





Da bi se napravila evropska lista (tabela 1.7.) čeličnog otpatka od 1996. prvo su ustanovljena analitička područja za najznačajnije oligoelemente. Kako je u uvodu opisano, njih treba održati brižljivim sprovođenjem uobičajenih postupaka pripreme i klasiranja. Na taj način, kao i pogodnom kombinacijom recikliranja čeličnog otpatka i proizvodnje čelika od čistog sirovog gvožđa treba ispuniti ove zahtjeve za proizvodnju čelika po visokoj tehnologiji materijala.

U Tabeli 1.8. od strane *J. J. Boslega* [89] i drugih, dat je sadržaj rezidualnih elemenata za različite vrste čelika, a u tabeli 1.9. tolerancije ovih elemenata kod različitih prerada koje je obradio *N. Demukoi* [90] sa saradnicima.

Tabela 1.8. Specifikacija rezidualnih elemenata po vrstama čelika[89].

VRSTA	Mas%, max				
	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn
Vučeni kvalitet	0.06	0.10	0.07	0.02	0.01
Komerijalni kvalitet	0.10	0.10	0.07	0.03	0.015
Tanki lim	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02
Šipke trgovačkog kvaliteta	0.35	0.15	0.15	0.04	0.03

Tabela 1.9. Granice tolerancije rezidualnih elemenata za različite vrste prerade[90].

	Topla prerada	Hladna prerada Hladno vučenje	Prokaljivost	Udarne žilavost	Tolerancija
Cu	Cu + 8Sn < 0.4%	Cu < 0.10% za duboko izvlačenje			Cu < 0.20%
Sn		0.02% Sn štetno		0.04% Sn štetno	Sn < 0.02%
Sb	Negativan uticaj		Sb < 0.02% za cementaciju		Sb < 0.02%
As		As < 0.025% za duboko izvlačenje		0.045% Sn štetno	As < 0.02%

Opšti primjer granice tolerancije i ciljnog sadržaja (u zagradama) za Cu i Sn može se dati u mas% na sljedeći način:

Cu 0,06 (0.03) + Sn 0.01 (0.005) za hladno valjane trake za duboko izvlačenje i nanošenje površinske prevlake.

Cu 0,10 (0.05) + Sn 0.02 (0.01) za hladno valjane trake za opštu namjenu, limove i visokokvalitetne profile i šipke.

Cu 0.30 (0.15) + Sn 0.025 (0.01) za zavarive konstrukcije čelike, šipke, i žicu, i.



$Cu\ 0,40\ (0,20) + Sn\ 0,06\ (0,03)$  za konstrukcione čelike trgovačkog kvaliteta.

#### 1.6. PREGLED SADRŽAJA Cu i Sn U ČELIKU St. 37.2 U ŽELJEZARI NIKŠIĆ

Ukupna proizvodnja sirovog čelika, čeličnog otpada, količina metala odlivenog na konti livu kao i količina vlastitog otpada data je u tabeli 1.10.

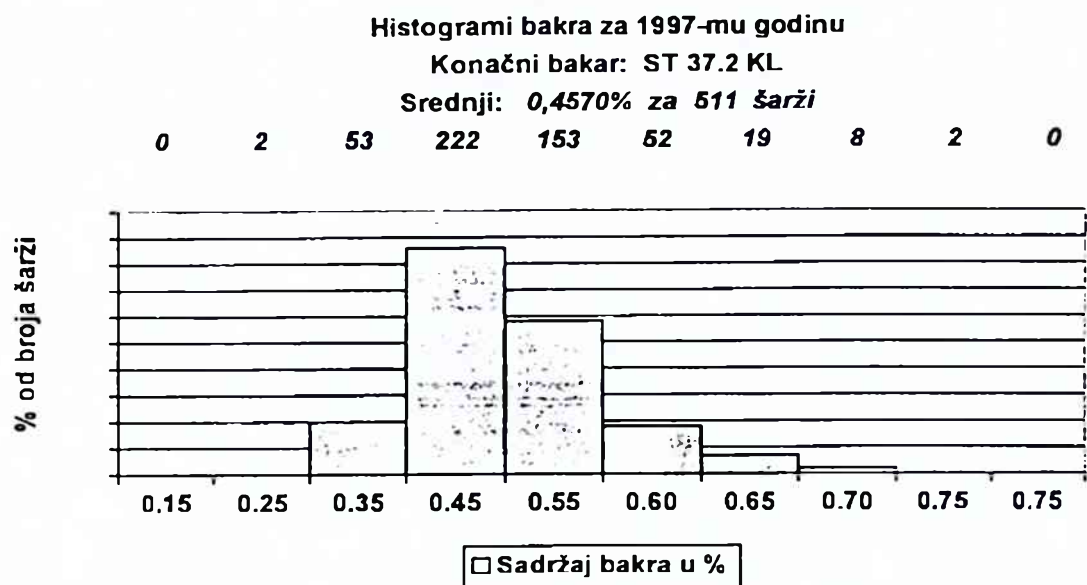
Tabela 1.10. Proizvodnja sirovog čelika konti lima, prispjeće čeličnog i vlastitog otpada.

Godina	Sirovi čelik (t)	Konti liv (t)	Čelični otpad (t)	Vlastiti otpad (t)
1996.	120.543	83.116	136.000	
1997.	132.352	93.309	151.000	
1998.	141.445	103.715	150.000	13.334
1999.	888.002	62.769	81.400	13.601
2000.	84.789	64.176	73.500	11830
2001.	109.757	87.653	112.300	12.433

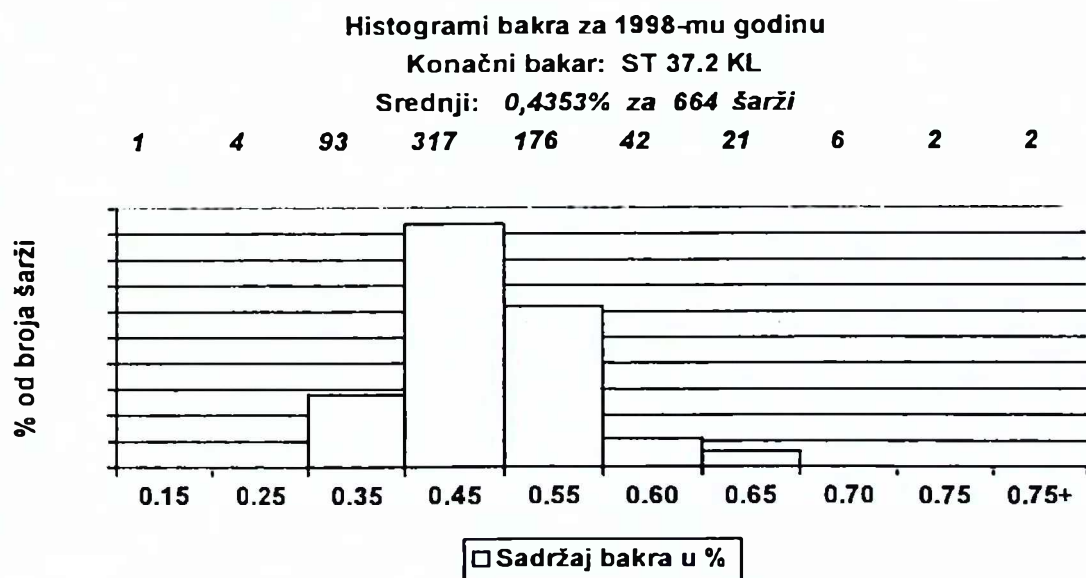
Prosječan sadržaj oligoelemenata prikazan je u histogramima na slikama 1.17. (a, b, c, d, e, f) i tabeli 1.11..

Tabela 1.10.

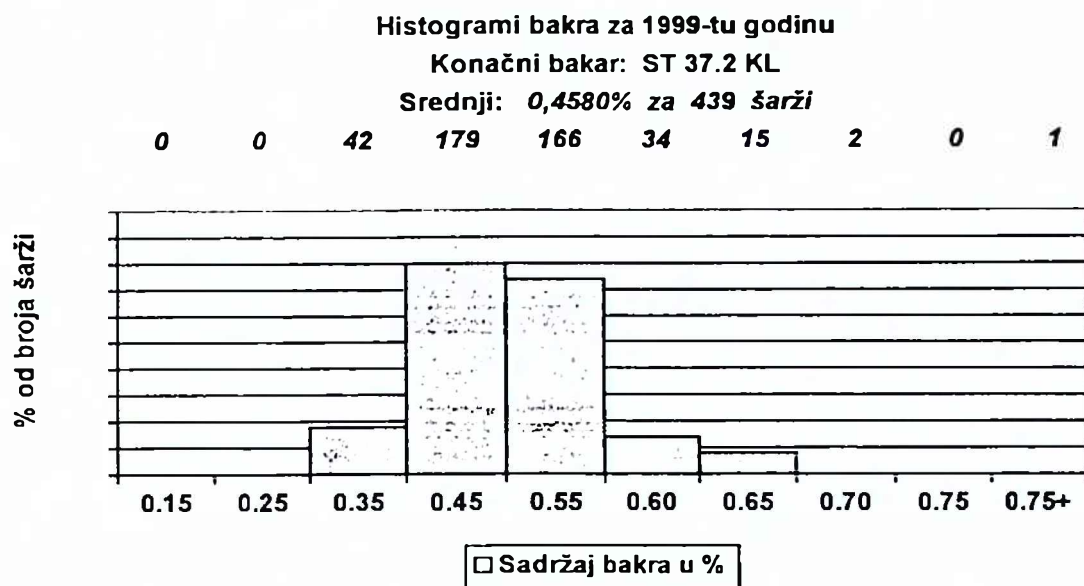
Godina	Cu%		Sn%		
	Σ Šarža	Srednji sadržaj	Σ Šarža	Srednji sadržaj	
1997.	1112	0.4267	1048	0.031	
	511	0.4570	482	0.0320	<i>Nisko ugljični čelik</i>
1998.	2339	0.4209	2257	0.0262	
	664	0.4383	637	0.0271	<i>Nisko ugljični čelik</i>
1999.	1499	0.4268	1101	0.0258	
	439	0.4580	307	0.0299	<i>Nisko ugljični čelik</i>
2000.	1475	0.4303	1421	0.0252	
	503	0.4584	489	0.0262	<i>Nisko ugljični čelik</i>
2001.					



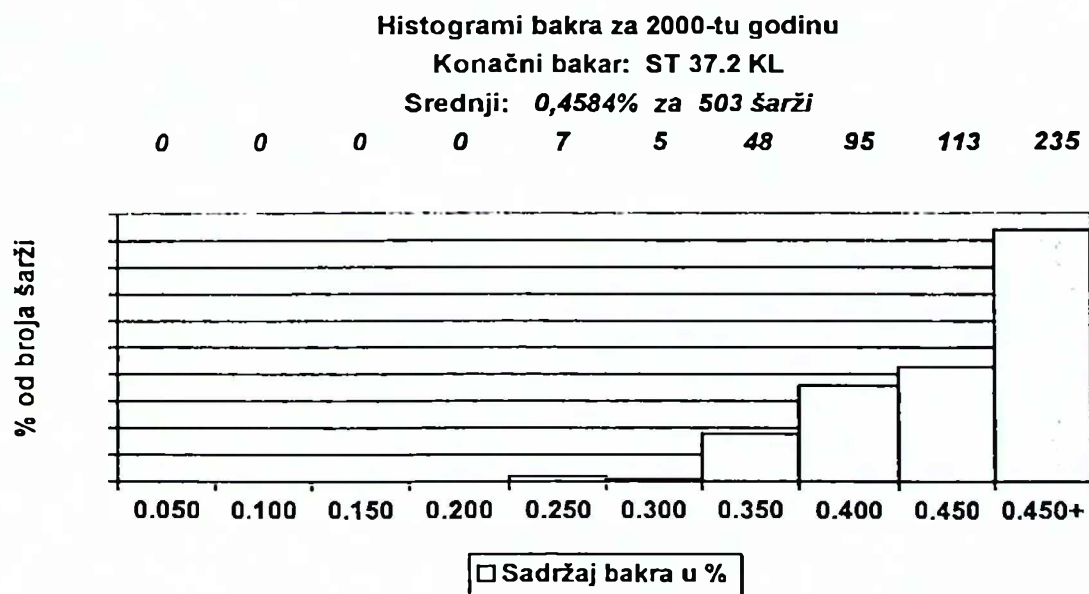
Slika 1.17a



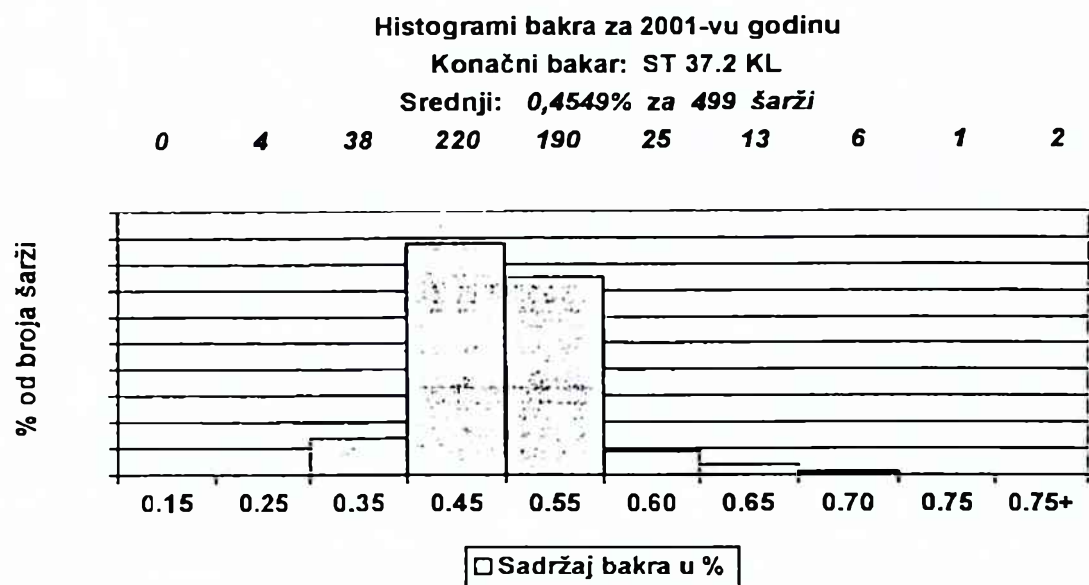
Slika 1.17b



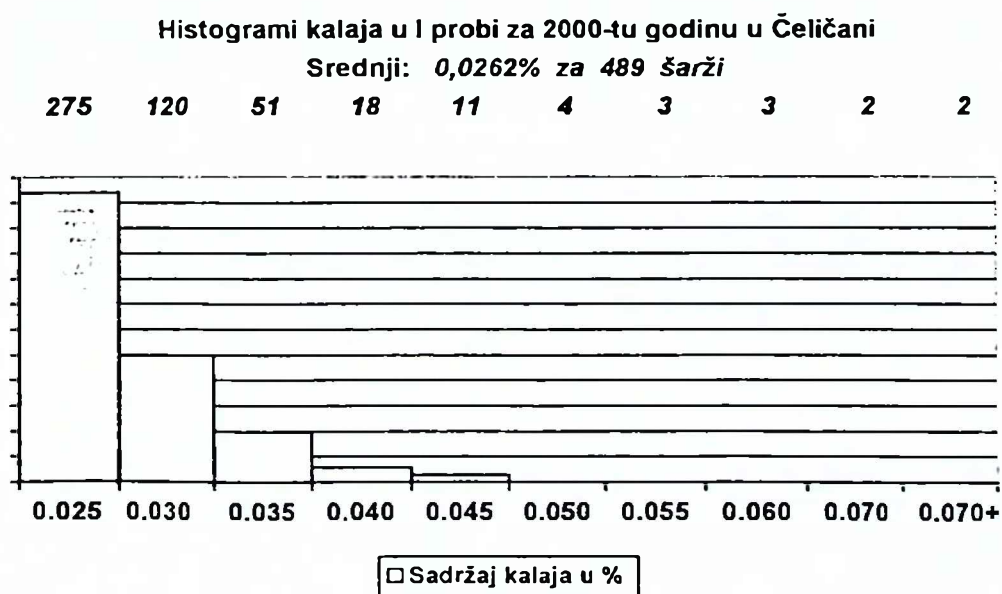
Slika 1.17c



Slika 1.17d



Slika 1.17e



Slika 1.17f



## EKSPERIMENTALNI DIO





## 2.0. UTICAJ OLIGOELEMENTATA NA POJAVU DEFEKATA PRI VALJANJU KONTI LIVENIH GREDECA

Valjanje konti livenih gredica čelika sa povećanim sadržajem bakra, kalaja i drugih oligoelemenata često je praćeno pojavom različitih defekata na valjanim komadima kao što su površinske pukotine i ljuske, pucanje vrha i uzdužno cijepanje valjanog komada i dr. Analiza pojave ovih efekata, izvršena u radu [18], pokazala je da njihova učestanost i intezitet zavise ne samo od količine *Cu* i *Sn* u čeliku, nego i od niza drugih faktora tehnološke prirode.

Imajući to u vidu u ovom poglavlju je posebna pažnja posvećena izučavanju veze između polaznog stanja konti livenih gredica i defekata koji se ispoljavaju pri valjanju sa aspekta uloge koju pri tome imaju oligoelementi sadržani u čeliku i mehanizma njihovog djelovanja na pojavu defekata.

### 2.1. EKSPERIMENTALNI RAD

#### 2.1.1. IZBOR MATERIJALA I UZORKOVANJE

Osnovni kriterijum za izbor materijala za eksperiment je bio sadržaj *Cu*, ili *Cu* i *Sn*. U skladu sa ovim kriterijumom odabrane su šarže za koje je kontrolisan proces kontinuiranog livenja, režim zagrijavanja gredica i proces valjanja. Na osnovu ponašanja materijala pri valjanju u pogledu pojave različitih oblika defekata na valjanim komadima i njihovog inteziteta, od većeg broja kontrolisanih šarži izvršen je uži izbor za koje su provedena ispitivanja, tabela 2.1.

Kvadratne gredice *120x120 mm* livene su na radijalnoj livnoj mašini tipa "CONCAST". Uzorkovanje je vršeno neposredno na livnoj mašini sječenjem gredica-proba sa početka livne žile (poslije prve gredice).

Probe-gredice su sječene na dva dijela. Od jednog dijela su poprečnim sječenjem urađeni pločasti uzorci debljine oko *10 mm*, za ispitivanje makrostrukture i dendritske disperzije. Drugi dio, dužine oko *300mm*, sječen je duž centralne ose gredice za ispitivanje osnih segregacija *P*, *S*, *Cu*, *Sn*, *Sb*, *As* i makrostrukture u uzdužnom presjeku.



Tabela 2.1. Hemijski sastav ispitivanih šarži, %.

Oznaka šarže	Broj šarže	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	As	Sb	Ni	Al
L	31922	.18	.16	.54	.018	.042	.55	.028	.013	.011	.18	.009
M	27109	.14	.14	.64	.023	.055	.71	.042	.016	.008	.25	.002
N	26977	.16	.16	.55	.020	.048	.70	.046	.013	.009	.16	.002
O	27137	.17	.19	.57	.019	.037	.59	.032	.012	.008	.19	.004
P	13761	.13	.15	.51	.022	.041	.79	.044	.018	.011	.21	.007
R	14637	.14	.15	.60	.019	.043	.81	.041	.012	.007	.16	.003
S	26960	.17	.17	.54	.025	.042	.67	.056	.012	.006	.13	.005

Pri valjanju šarži navedenih u tabeli 2.1 dolazilo je do pojave različitih grešaka na valjanim komadima i to:

Šarža	Greške koje su se pojavile u toku valjanja na valjanim komadima
L	Bez površinskih pukotina, ljuski i cijepanja vrha valjanog komada.
M	Površinske ljuske i cijepanje vrha valjanog komada.
N	Intezivno cijepanje vrha valjanog komada.
O	Površinske pukotine i ljuske.
P	Bez površinskih pukotina.
R	Intezivne površinske pukotine i ljuskavost.
S	Površinske pukotine i ljuske i cijepanje vrha valjanog komada.

### 2.1.2. ISPITIVANJE MAKROSTRUKTURE

Makrostruktura kontinuirano livenih gredica ispitivana je na poprečnom presjeku svih šarži navedenih u tabeli 2.1, a kod šarži L, M i N i na uzdužnom presjeku. Za otkrivanje kristalnih zona i unutrašnjih defekata primjenjena je metoda dubokog nagrizanja prema *JUS-u C.A3.015*, a za ispitivanje rasporeda sulfida metoda Baumanovog otiska prema *JUS-u C.A3.012*.

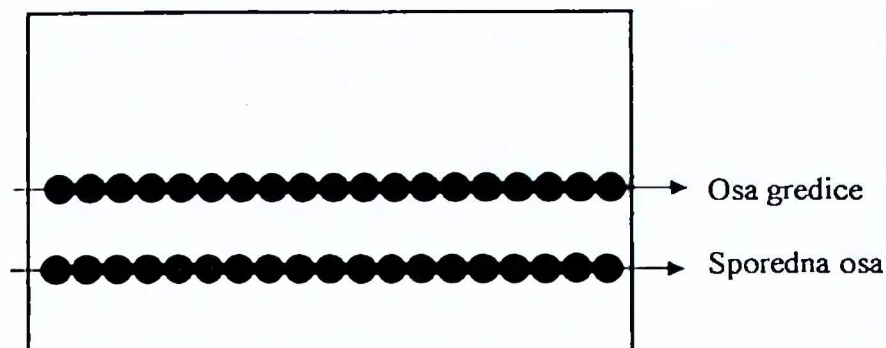
### 2.1.3. ISPITIVANJE OSNIH SEGREGACIJA

Oсна segregacija sumpora, fosfora, bakra, kalaja, arsena i antimona određivana je na osnovu ispitivanja hemijskog sastava na uzdužnom centralnom presjeku, a na poprečnom presjeku gredica zonska segregacija. Hemijska analiza je vršena pomoću kvantometa. Duž ose grede na jednakim rastojanjima određivan je sadržaj navedenih reziduala u 25 do 28 mjernih mjesta, a takođe u istom broju mjernih mjesta duž pravca paralelno osi grede koja prolazi polovinom rastojanja

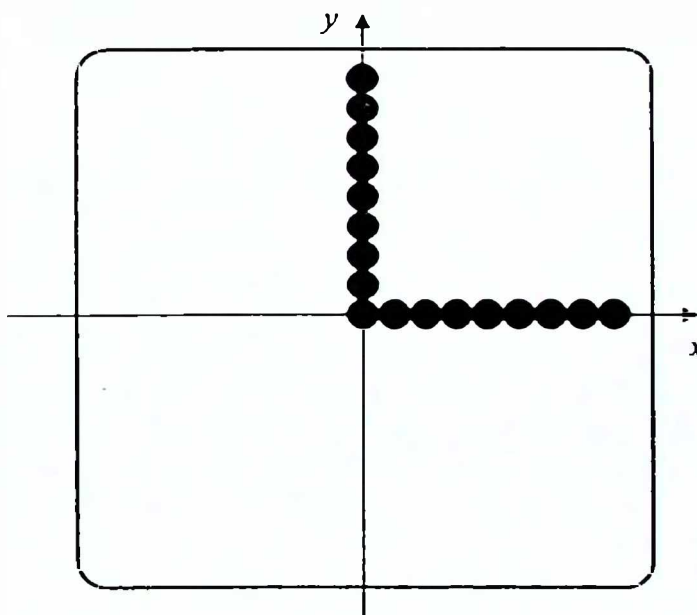


između površine i centra gredice, slika 2.1. Sporedni pravac odabran je tako da prolazi približno sredinom zone stubastih kristala.

Na poprečnom presjeku gredice makrosegregacije navedenih reziduala određivane su takođe pomoću kvantometra u dva pravca, slika 2.2. mjerenje je vršeno duž centralne x-ose i y-ose od centra do površine sa pomakom oko 10 mm.



Slika 2.1. Raspored mjernih mjesta za određivanja sadržaja oligoelemenata na uzdužnom centralnom presjeku gredice



Slika 2.2. Šema rasporeda mjernih mjesta za ispitivanje hemijskog sastava na poprečnom presjeku gredice

Za svako mjerno mjesto je na osnovu rezultata hemijske analize određen segregacioni odnos:

$$X_m = X / X_0 \quad (2.1.)$$

gdje je:

$X_m$  - segregacioni odnos ispitivanog elementa,



$X$  - sadržaj analiziranog elementa u % u datom mjernom mjestu,  
 $X_0$  - nominalni sadržaj datog elementa u ispitivanoj šarži.

Za određivanje statističke raspodjele rezultata mjerenja sadržaja određene primjese duž centralne i sporedne ose, za svaki uzorak određena je vrijednost srednjeg sadržaja, odnosno segregacionog odnosa ( $\bar{X}$ ), empirijsko standardno odstupanje ( $s$ ), varijaciona širina ( $R$ ).

Srednja vrijednost sadržaja date primjese, odnosno njenog segregacionog odnosa određivana je po formuli:

$$\bar{X} = (1/n) \sum x_m h_m \quad (2.2.)$$

Empirijsko standardno odstupanje je dobijeno kao pozitivni kvadratni korjen iz empirijske disperzije određene po formuli:

$$S^2 = 1/(n-1) \sum (x_m - \bar{x})^2 h_m \quad (2.3.)$$

a varijaciona širina kao:

$$R = X_{max} - X_{min} \quad (2.4.)$$

gdje je:

$h_m$  - učestanost;

$X_{max}$  - najveća izmjerena vrijednost sadržaja primjese, odnosno njenog segregacionog odnosa;

$X_{min}$  - najmanja izmjerena vrijednost sadržaja primjese, odnosno njenog segregacionog odnosa.

#### 2.1.4. ISPITIVANJE DENDRITSKE STRUKTURE

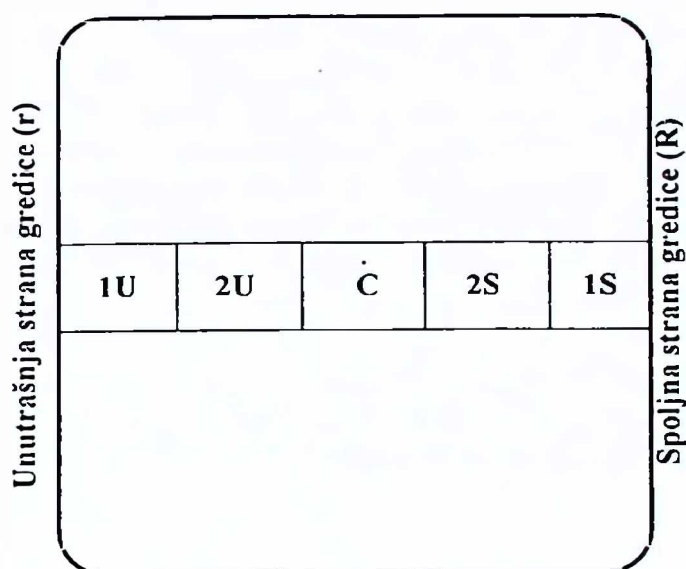
Dendritska struktura koja nastaje za vrijeme procesa očvršćavanja konti livnih gredica karakteriše se različitim kristalnim zonama i neujednačenom krupnoćom dendrita i njihovih osa – disperzijom. Neravnomjernost dendritske strukture sa kojom je povezana dendritska segregacija (mikrosegregacija) rezidualnih elemenata ima veliki uticaj ne samo na kvalitet čelika, jer nasljedno prelazi u valjane proizvode, nego i na sklonost ka obrazovanju površinskih pukotina izazvanih prisustvom bakra i drugih oligoelemenata.

U cilju otkrivanja razloga različite sklonosti ka obrazovanju površinskih pukotina pri valjanju kod šarži sa približno jednakim sadržajem Cu i Sn, pristupilo se detaljnom ispitivanju dendritske strukture konti livenih gredica šarži L, O, P, i R, tabela 2.1, koje su se u pogledu pojave defekata različito ponašale pri valjanju.

Probe za izradu uzorka za ispitivanje dendritske strukture uzete su sa početka livenja, poslije prve gredice. Na slici 2.3 prikazana je šema uzimanja metalografskih uzoraka za otkrivanje dendritske morfologije.



Dio gredice oblika ploče debljine oko 10 mm sječen je na tri dijela u pravcu radijusa zakrivljenosti gredice pri očvršćavanju, tj. od r do R. Srednji dio širina oko 10 mm podijeljen je na pet uzoraka za metalografska ispitivanja. Površina ovih uzoraka brušena je i polirana, zatim nagrizona Oberhofferovim reagensom.



Slika 2.3. Šema uzorkovanja za ispitivanje dendritske strukture konti livenih gredica.

Na uzorcima poslije nagrivanja pomenutim reagensom jasno su se ispoljile kristalne zone primarne strukture sa različitom razvijenošću i usmjerenošću dendrita. Otkrivena dendritska struktura je omogućila da se precizno odredi širina kristalnih zona, kao i razlika u širini zone stubastih kristala na strani manjeg i većeg radijusa.

Za ocjenu disperznosti dendritske strukture izvršeno je mjerenje razmaka osa drugog reda na poprečnom presjeku od unutrašnje (r) do spoljne (R) strane zakrivljenosti gredice pri očvršćavanju. Veličina razmaka dendritskih osa određivana je pomoću svjetlosnog mikroskopa pri povećanju 50 puta. Pri tome je na svakom mjernom mjestu određivan broj osa drugog reda duž 8 do 10 primarnih osa. Pomak od jednog do drugog mjernog mjesta od spoljne do unutrašnje strane zakrivljenosti iznosio je oko 3 mm. Razmak d osa za svako mjerno mjesto izračunat je iz odnosa:

$$d = \frac{L_i}{50 n_i} \quad (2.1.)$$

gdje je:

$L_i$  - dužina primarne ose  $i$ -tog dendrita duž koje su brojne ose drugog reda,

$n_i$  - broj osa drugog reda na dužini  $L_i$





## 2.2. REZULTATI I DISKUSIJA

### 2.2.1. MAKROSTRUKTURA

Rezultati ispitivanja makrostrukture su pokazali da iako su u pitanju šarže jednog te istog čelika, postoje znatne razlike kako u veličini kristalnih zona, tako i u postojanju unutrašnjih grešaka i njihovom intezitetu. U makrostrukтури šarže S, a takođe i šarži M i N, na probi dubokog nagrizanja otkrivena je nešto jače izražena centralna pukotina u liniji normalno na valjke za izvlačenje, slika 2.4, dok kod uzoraka ostalih ispitivanih šarži ova vrsta unutrašnje greške nije otkrivena. Inače, najmanje unutrašnjih grešaka je otkriveno kod šarže L, slika 2.5.

Pomoću Baumanovog otiska otkrivena je znatna segregacija sumpora u unutrašnjim pukotinama i drugim unutrašnjim greškama u makrostrukтури.

Pojava unutrašnjih pukotina kod kontinuirano livenih gredica je dosta česta [109]. U makrostrukтури livenih gredica unutrašnje pukotine mogu biti različitog oblika, mjesta pojave, usmjerenost i veličine zavisno od vrste čelika i uslova livenja, ali su one većinom bezopasne jer se pri valjanju zavare [105,106]. Međutim, u nekim slučajevima kada je neka pukotina suviše velika i ako su još u njoj nagomilane primjese, pri valjanju može da bude uzrokom pojave pukotina na valjanom komadu.

### 2.2.2. OSNE SEGREGACIJE

Hemijska analiza sumpora, fosfora, bakra, kalaja, arsena i antimona duž ose konti gredica i duž sporedne ose (slika 2.1.) na dužini oko 300 mm izvršena je kod šarži M, N i L (tabela 2.1.).

Na slici 2.6. prikazana je promjena segregacionog odnosa sumpora ( $S/S_0$ ), a na slikama 2.7. – 2.11. koncentracijski profili fosfora, bakra, kalaja, arsena i antimona duž ose gredice i duž sporedne ose gredice šarže M. Koncentracijski profili pomenutih elemenata u poprečnom presjeku do centra gredice prikazani su na slikama 2.12. i 2.13.

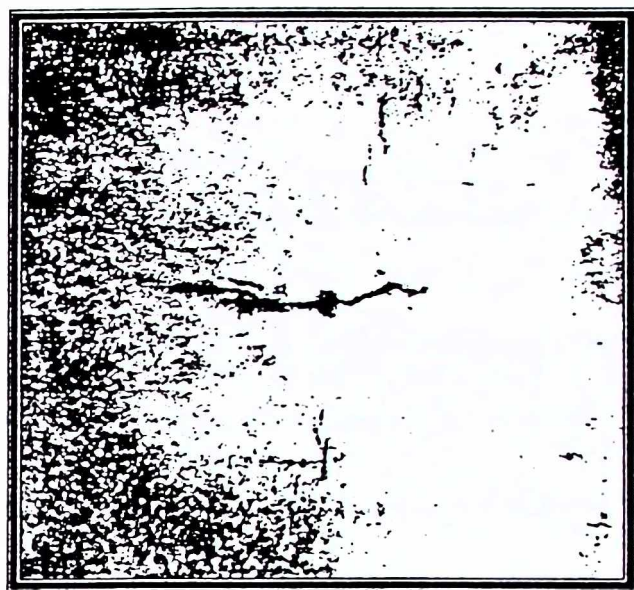
U tabelama 2.2. – 2.4. prikazane su vrijednosti segregacionog odnosa fosfora ( $P/P_0$ ), sumpora ( $S/S_0$ ), bakra ( $Cu/Cu_0$ ), kalaja ( $Sn/Sn_0$ ), arsena ( $As/As_0$ ) i antimona ( $Sb/Sb_0$ ) šarže M, a u tabelama 2.5. – 2.7. srednje vrijednosti segregacionog odnosa, vrijednosti standardnog odstupanja (s) i vrijednosti varijacione širine za svih šest analiziranih elemenata.

Najjače izražene osne segregacije, a takođe i zonske segregacije analiziranih elemenata otkrivene su kod gredica šarže N. Na slici 2.14. prikazana je promjena segregacionog odnosa sumpora ( $S/S_0$ ), a na slici 2.15. kalaja ( $Sn/Sn_0$ ). I kod ove šarže osna segregacija bakra je bila relativno slabo izražena.

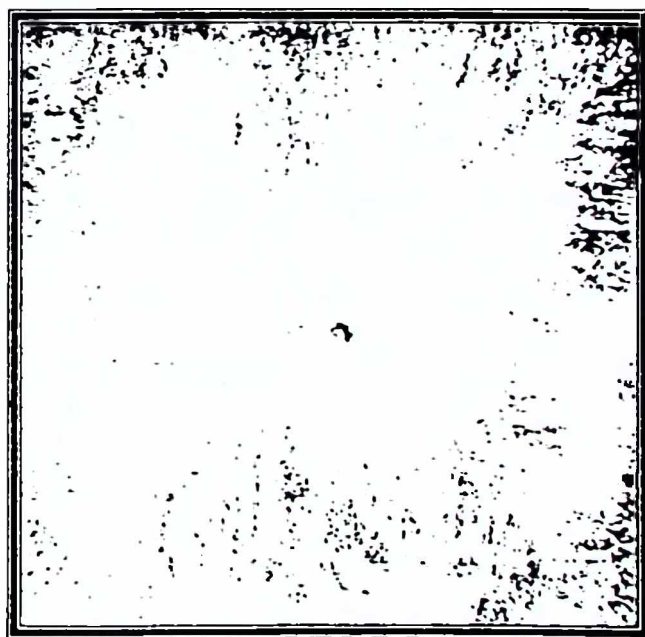




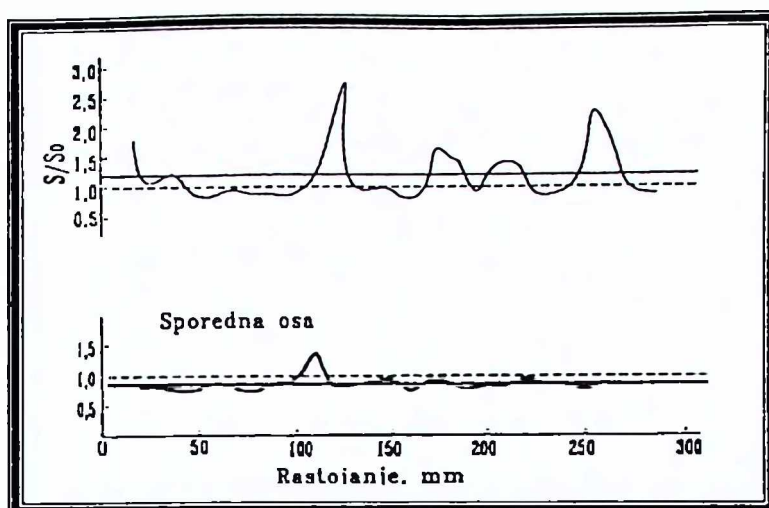
Kod gredica šarže L osne segregacije analiziranih elemenata skoro i nije bilo, čak i kod sumpora je promjena koncentracije duž ose gredice bila skoro zanemarljiva, slika 2.16.



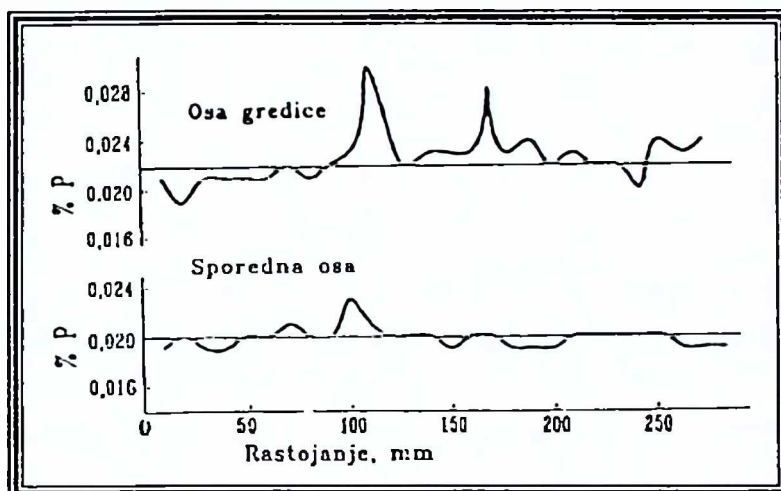
Slika 2.4. Makrostruktura konti livene gredice šarže S (proba dubokog nagrivanja)



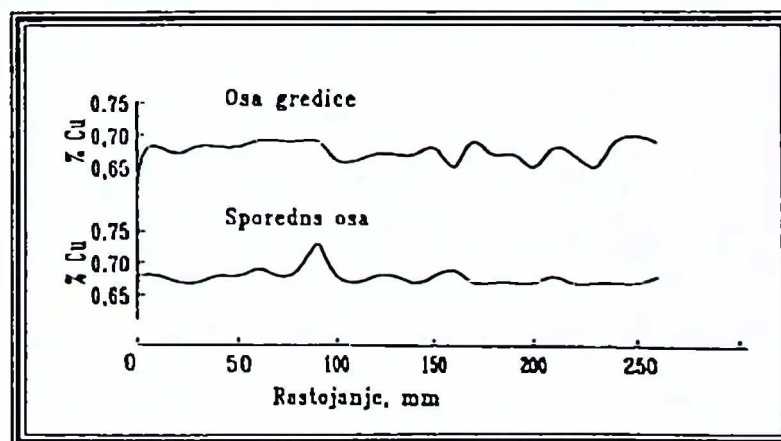
Slika 2.5. Makrostruktura konti livene gredice šarže L (proba dubokog nagrivanja)



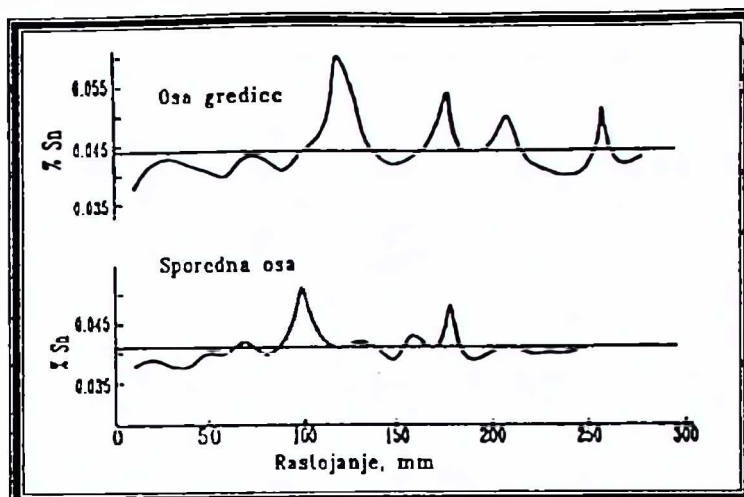
Slika 2.6. Promjena segregacionog odnosa sumpora ( $S/S_0$ ): a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



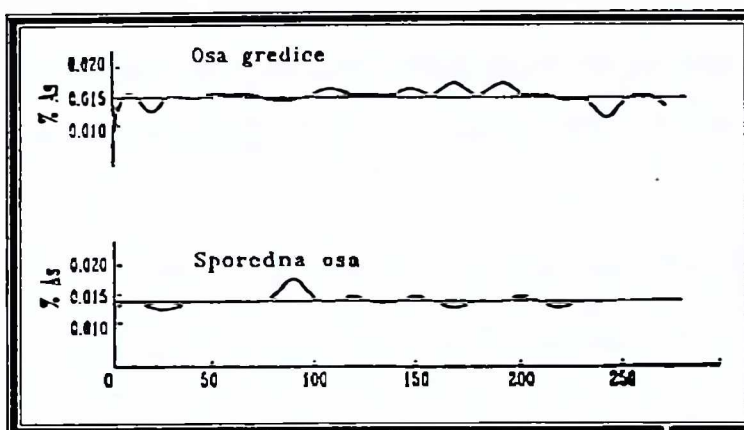
Slika 2.7. Koncentracijski profil fosfora: a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



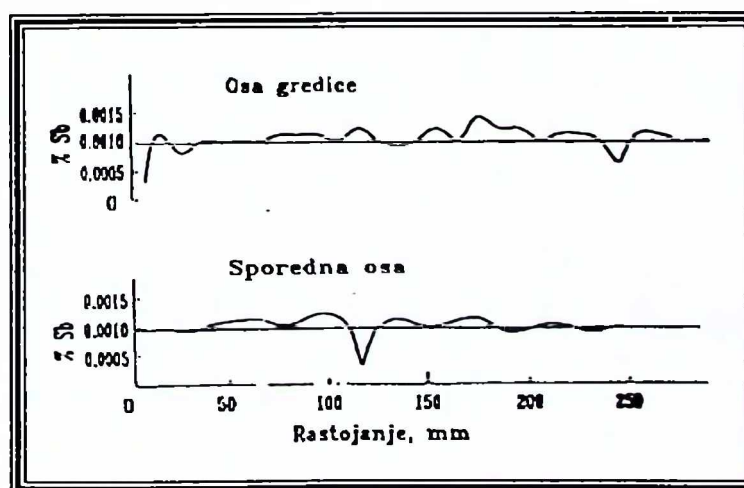
Slika 2.8. Koncentracijski profil bakra: a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



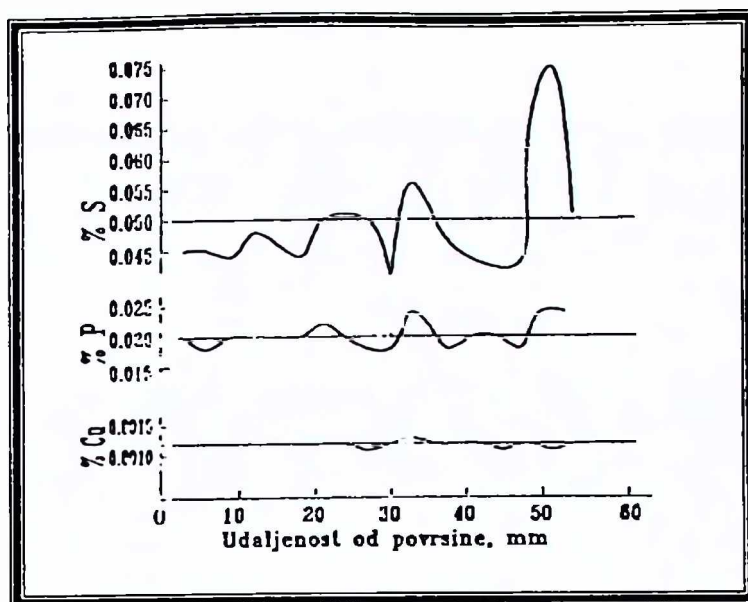
Slika 2.9. Koncentracijski profil kalaja: a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



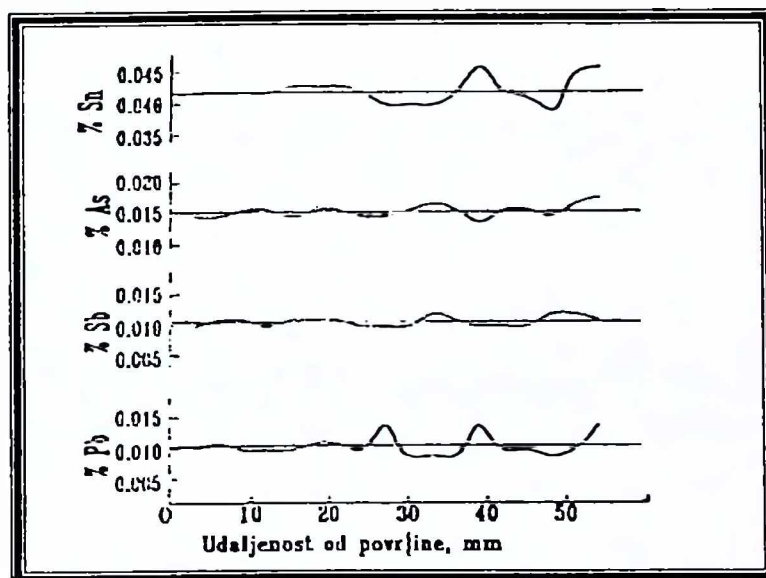
Slika 2.10. Koncentracijski profil arsena: a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



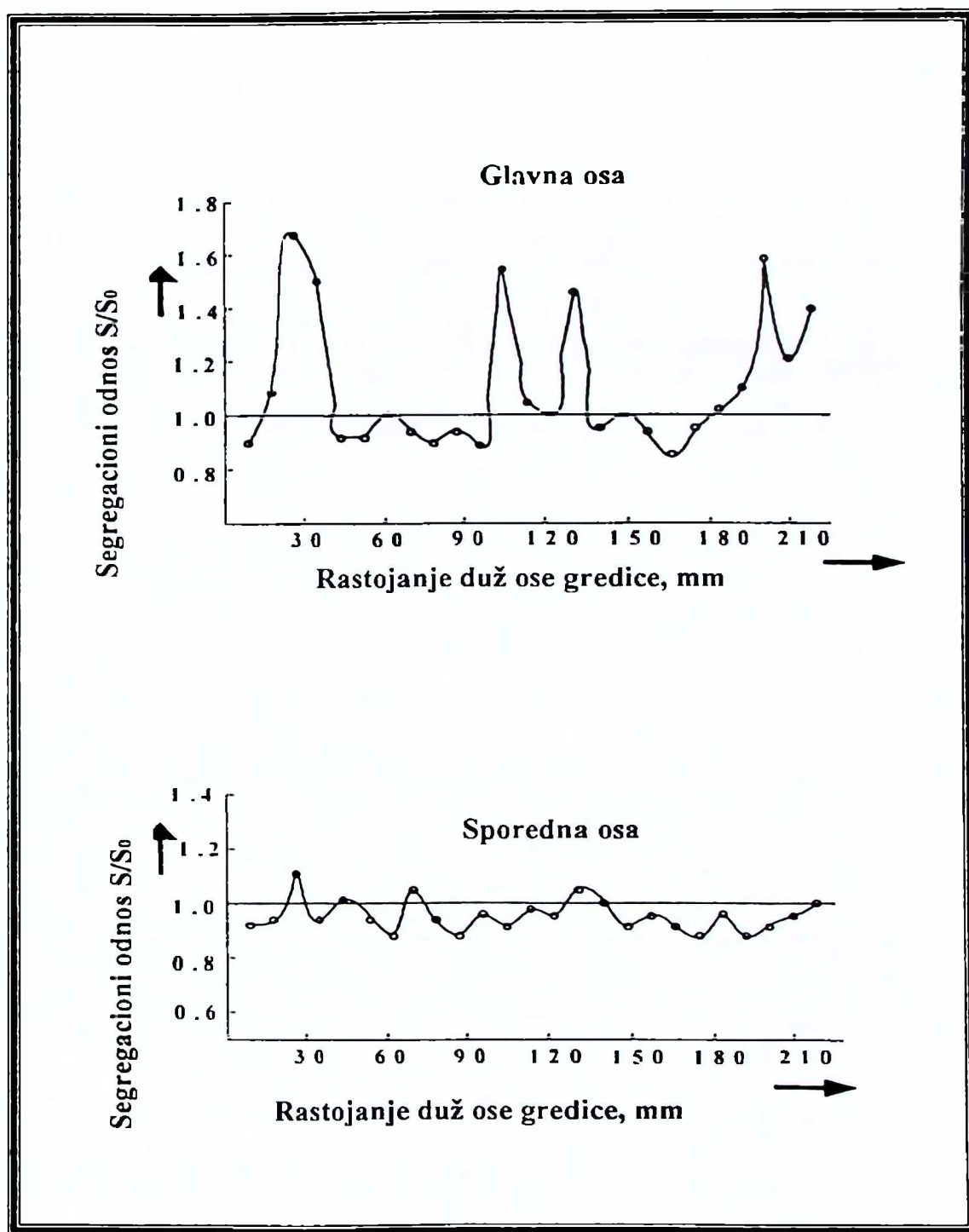
Slika 2.11. Koncentracijski profil antimona: a) duž ose gredice; b) duž sporedne ose



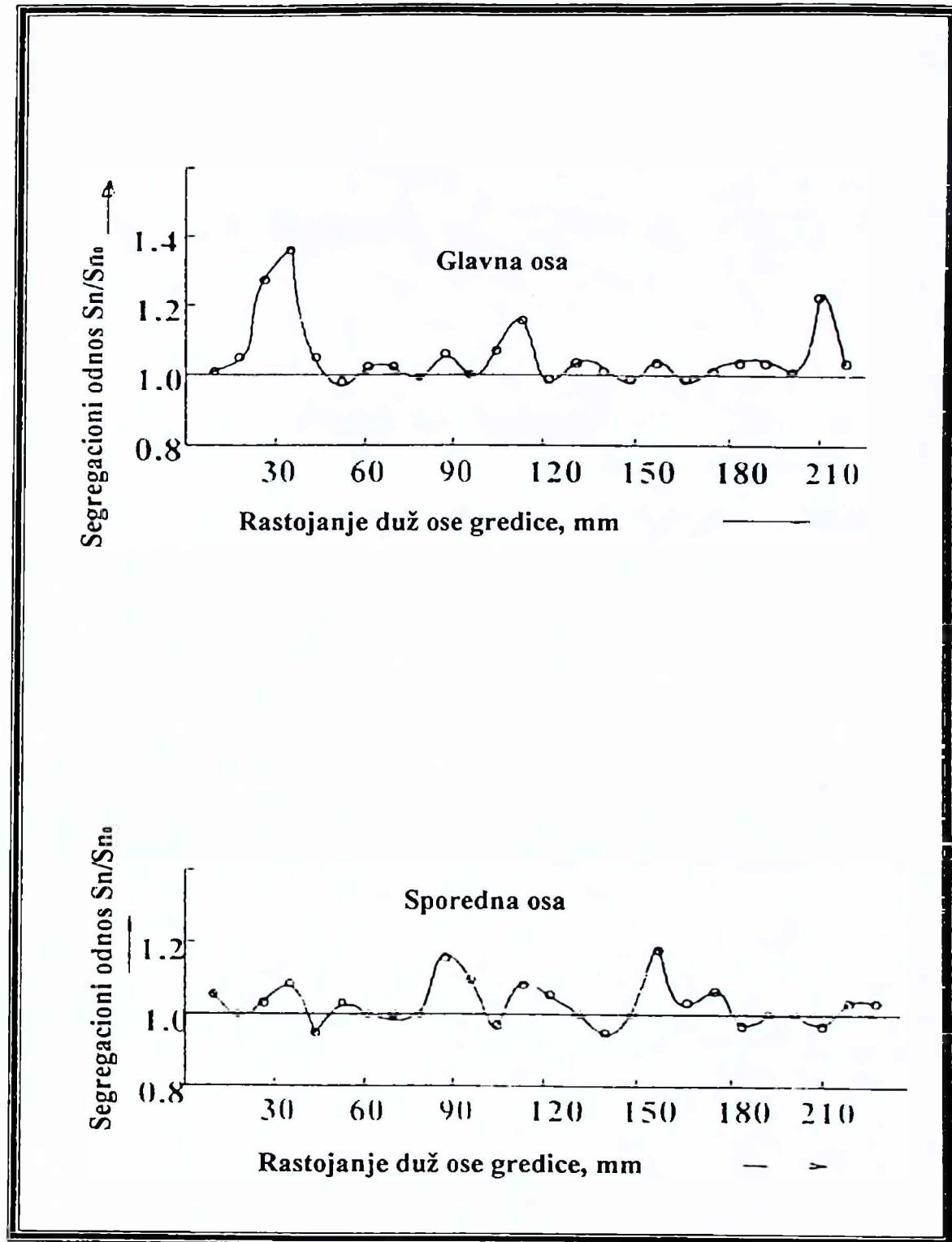
Slika 2.12. Koncentracijski profil primjesa od površine do centra gredice a) sumpor; b) fosfor; c) bakar



Slika 2.13. Koncentracijski profil primjesa od površine do centra gredice a) kalaja; b) arsena; c) antimona; d) olova

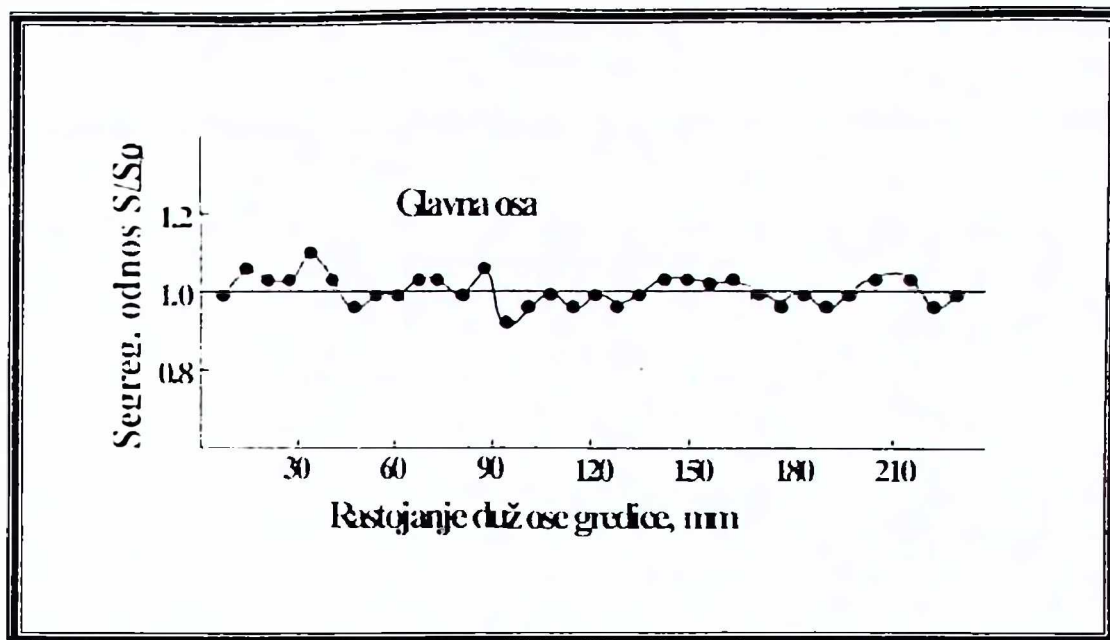


Slika 2.14. Promjena segregacionog odnosa sumpora duž ose gredice (a) i duž zone stubastih kristala (sporedna osa) šarže N.



Slika 2.15. Promjena segregacionog odnosa kalaja duž ose gredice (a) i duž zone stubastih kristala (sporedna osa) šarže N.





Slika 2.16. Promjena segregacionog odnosa sumpora duž ose greduce šarže L.

Tabela 2.2. Vrijednosti segregacionog odnosa fosfora i sumpora duž ose greduce (1/2) i sporedne ose (1/4)

$P/P_0$ (1/4)	$h_m$	$P/P_0$ (1/2)	$h_m$	$S/S_0$ (1/4)	$h_m$	$S/S_0$ (1/2)	$h_m$
0,922	10	0,436	1	0,747	1	1,778	1
0,971	15	0,873	1	0,768	2	1,071	1
1,019	2	0,922	1	0,787	3	1,212	1
1,117	1	0,971	4	0,809	4	0,909	2
		1,019	13	0,828	4	0,848	1
		1,068	5	0,848	2	0,949	2
		1,117	1	0,869	4	0,889	5
		1,262	1	0,889	1	0,869	1
		1,456	1	0,909	2	1,051	1
				0,929	1	1,758	1
				0,949	2	2,727	1
				0,970	1	1,636	1
				1,374	1	1,434	1
						1,374	2
						1,111	1
						2,263	1
						1,556	1



Tabela 2.3. Vrijednosti segregacionog odnosa bakra i kalaja duž ose gredice (1/2) i sporedne ose (1/4)

$Cu / Cu_0$ (1/4)	$h_m$	$Cu / Cu_0$ (1/2)	$h_m$	$Sn / Sn_0$ (1/4)	$h_m$	$Sn / Sn_0$ (1/2)	$h_m$
1,000	11	0,853	1	0,905	3	0,905	1
0,985	13	1,000	8	0,929	6	1,000	6
1,015	3	0,985	7	0,952	7	1,024	5
1,074	1	1,015	6	1,000	3	0,976	5
		0,971	3	1,214	1	0,952	2
		0,956	2	1,024	2	1,048	2
		0,941	1	1,143	1	1,095	1
				0,976	5	1,405	1
						1,071	1
						1,262	1
						1,167	1
						1,190	1
						0,929	1

Tabela 2.4. Vrijednosti koncentracijskog profila arsena i antimona duž ose gredice (1/2) i sporedne ose (1/4)

$As / As_0$ (1/4)	$h_m$	$As / As_0$ (1/2)	$h_m$	$Sb / Sb_0$ (1/4)	$h_m$	$Sb / Sb_0$ (1/2)	$h_m$
0,828	7	0,510	1	0,256	1	0,256	1
0,892	16	0,955	15	0,769	8	0,940	7
0,955	4	0,764	2	0,855	11	0,684	1
1,146	1	0,892	6	0,940	7	0,854	11
		1,019	3	1,026	1	1,026	1
		1,083	2			1,111	1
						0,427	1
						0,769	5



Tabela 2.5. Srednje vrijednosti segregacionog odnosa ( $X$ ) za osu gredice i sporednu osu

Element	Osa gredice	Sporedna osa
Fosfor	1,019	0,866
Bakar	1,002	0,999
Arsen	1,014	0,894
Sumpor	1,142	0,866
Kalaj	1,086	0,894
Antimon	1,032	0,936

Tabela 2.6. Vrijednost empirijskog standardnog odstupanja ( $s$ )

Element	Osa gredice	Sporedna osa
Fosfor	0,107	0,107
Bakar	0,002	0,001
Arsen	0,013	0,004
Sumpor	0,233	0,166
Kalaj	0,091	0,025
Antimon	0,089	0,018

Tabela 2.7. Vrijednosti varijacione širine  $R = X_{\max} - X_{\min}$ , %.

Element	Osa gredice	Sporedna osa
Fosfor	0,012	0,004
Bakar	0,11	0,06
Arsen	0,009	0,005
Sumpor	0,096	0,020
Kalaj	0,015	0,013
Antimon	0,010	0,009



### 2.2.3. DISPERZIJA DENDRITSKE STRUKTURE

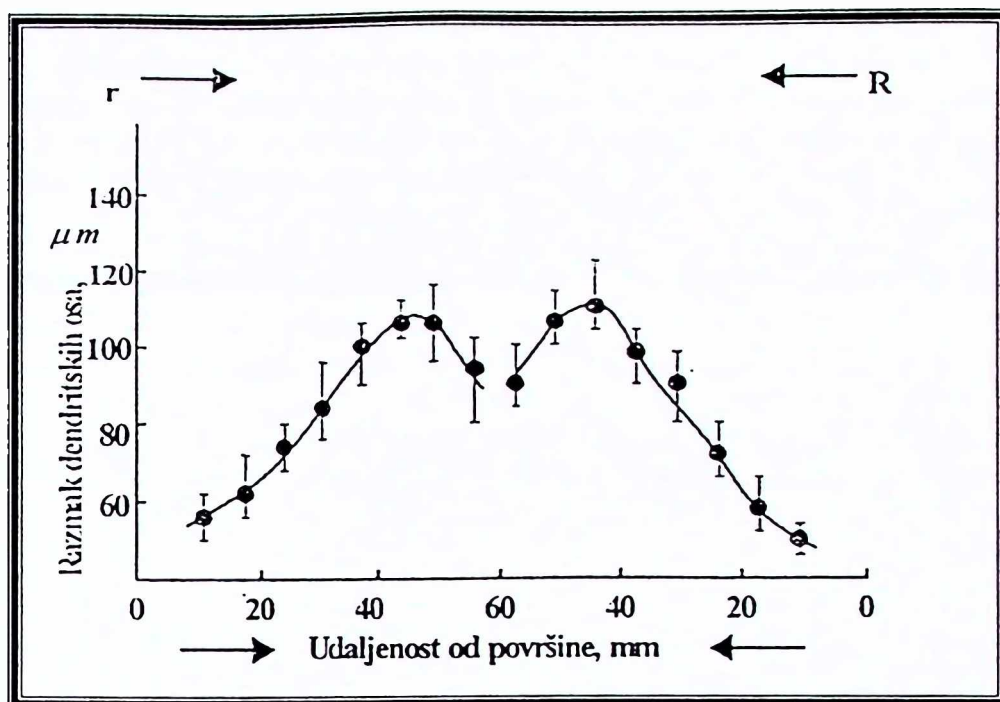
Nagrizanjem metalografskih uzoraka Oberhofferovim reagensom, koji su urađeni prema šemi prikazanoj na slici 2.3, otkrivena je dendritska morfologija koja je omogućila precizno mjerenje širine pojedinih kristalnih zona kao i veličine razmaka sekundarnih osa dendrita koji se uzima kao pokazatelj disperzije dendritske strukture.

U tabeli 2.8 prikazani su dobijeni podaci o ukupnoj širini zone stubastih kristala, razlici širine stubaste zone na strani manjeg ( $r$ ) i većeg ( $R$ ) radijusa zakrivljenosti gredice ( $L_r - L_R$ ) širine ćeliskodendritske zone i širine centralne zone u kojoj su dendriti različito orjentisani.

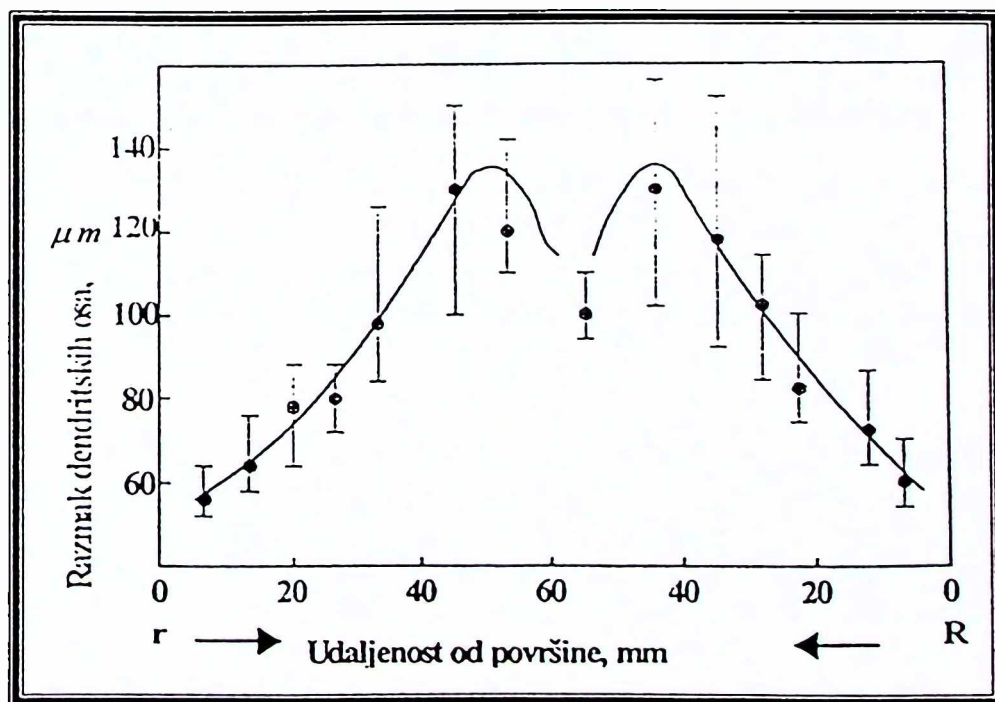
Tabela 2.8. Veličina zone primarne strukture,  $mm$  [33].

Oznaka šarže	Pothlađena zona, $mm$		Zona stubastih kristala, $mm$		Centralna zona, $mm$	Razlika $R_r - R_R$ , $mm$
	$r$	$R$	$r$	$R$		
$L$	8,9	11,2	47,8	43,4	8,7	4,4
$O$	4,5	6,6	56,3	47,6	5,0	8,7
$P$	9,3	10,6	46,5	42,8	9,3	3,7
$R$	4,8	5,4	55,9	47,5	6,4	8,4

Na slikama 2.17 i 2.18 prikazana je promjena razmaka sekundarnih dendritskih grana po presjeku konti livenih gredica šarži  $L$  i  $O$ , od unutrašnje strane ( $r$ ) do spoljašnje strane ( $R$ ) zakrivljenosti. Tačke na dijagramima označavaju srednje vrijednosti iz 10 mjerenja, a vertikalne linije intervale rasipanja izmjerenih veličina. Sa povećanjem udaljenosti od površine gredice sa unutrašnje i spoljašnje strane, povećava se razmak između dendritskih osa, a takođe i lokalna neujednačenost dendritske strukture. Najveći razmak sekundarnih osa je izmjeren u prelaznoj oblasti između stubaste i centralne zone, na mjestu gdje prestaje jednaka usmjerenost primarnih osa dendrita (tekstura livenja) i počinje njihova veća dezorijentacija.



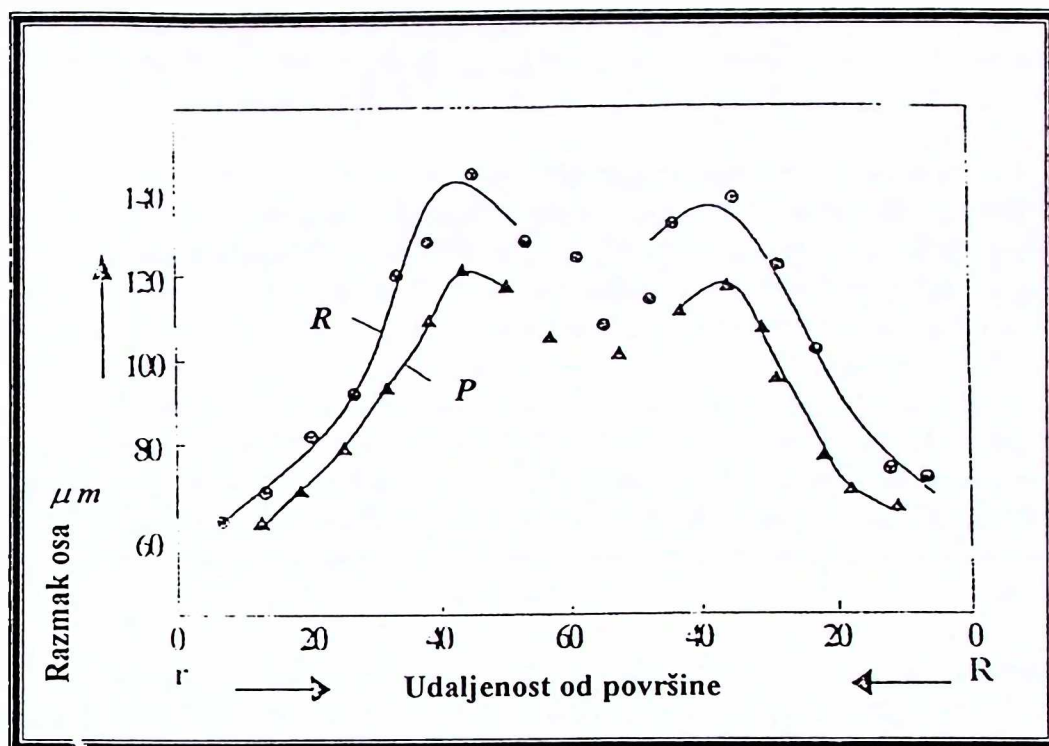
Slika 2.17. Promjena razmaka sekundarnih osa dendrita po presjeku od unutrašnje ( $r$ ) do spoljne strane ( $R$ ) zakrivljenosti gredice šarže  $L$ . [33]



Slika 2.18. Promjena razmaka sekundarnih osa dendrita po presjeku od unutrašnje ( $r$ ) do spoljne strane ( $R$ ) zakrivljenosti gredice šarže  $O$ . [33]



Na slici 2.19. uporedo su prikazani podaci o promjeni srednjih vrijednosti razmaka osa drugog reda u presjeku konti livenih gredica šarži *P* i *R* (tabela 2.1 - 2.8). Sa slike se vidi da je dendritska struktura šarže *P* bila znatno disperznija od strukture šarže *R*. Takođe se pokazalo da je pothlađena zona (čelijska i čelijsko-dendritska morfologija) bila šira kod prve šarže.



Slika 2.19. Promjena srednjih vrijednosti razmaka osa drugog reda kod livenih gredica šarži *R* i *P*. [33]

#### 2.2.4. UTICAJNI FAKTORI NA POJAVU DEFEKTA KOD MATERIJALA PRI VALJANJU

Rezultati ispitivanja makrostrukture, osnih segregacija i dendritske strukture kao i određeni efekti ostvareni variranjem temperature zagrijavanja gredica, ukazuju na faktore tehnološke prirode koji u velikoj mjeri utiču na ispoljavanje nepoželjnog djelovanja bakra i kalaja u smislu pojave različitih grešaka kod materijala u procesu valjanja. Na kvalitet makrostrukture, izraženost osnih segregacija rezidualnih elemenata i razvijenost i disperziju dendritske strukture veliki uticaj imaju parametri procesa kontinuiranog livenja kao što su temperatura tečnog čelika u međuloncu, brzina livenja, intezitet sekundarnog hlađenja i drugi [28,106]. Na osnovu rezultata ispitivanja makrostrukture, osnih





segregacija i dendritske strukture, s jedne strane, i podataka o pojavi površinskih pukotina odnosno ljuški i pucanja vrha valjanog komada, s druge strane, moguće je razmatrati relaciju između polaznog stanja konti gredica i pojave grešaka pri valjanju, a takođe i uticaj oligoelemenata na obrazovanje tih grešaka.

Površinske pukotine nastaju na samom početku valjanja poprečno u odnosu na osu gredice. Pukotine su posljedica nakupljanja bakra ispod kovarine i stvaranja tečne faze koja penetrira po granicama susjednih austenitnih zrna (vidi: 3.2.2). Pa tako oslabljenim granicama zrna pod uticajem zateznih naprezanja nastaju pukotine koje ne mogu da napreduju u unutrašnjost "zdravog" metala već dolazi do skretanja pravca njihovog rasta i obrazuju se tanke ljuške na površini valjanog komada.

Sklonost čelika sa određenim sadržajem bakra ka stvaranju površinskih pukotina zavisi u znatnoj mjeri od makrostrukture nastale pri očvršćavanju. Ispitivanja su pokazala da se kod šarži koje su pri valjanju bile bez površinskih pukotina (šarže  $L$  i  $P$ , tabela 2.1) pri očvršćavanju obrazovala šira pothlađena (sitnozrna) zona i disperznija dendritska struktura, nego kod šarži  $O$  i  $R$  (slike 2.17 – 2.19) kod kojih je pri valjanju nastao veliki broj površinskih pukotina i ljuški.

Kod određenog čelika na širinu pothlađene zone utiču parametri livenja kao što je temperatura čelika u međuloncu, brzina livenja, geometrija kristalizatora, vrsta premaza i dr. Na veličinu razmaka osa dendrita utiče temperatura čelika u međuloncu, brzina izvlačenja gredica iz kristalizatora i intezitet sekundarnog hlađenja [28,106]. Pri nižoj temperaturi livenja formira se šira pothlađena zona, finiji dendritski kristali sa manjim razmakom osa i ravnomjernije veličine po presjeku gredice.

Rezultati ispitivanja osnih segregacija sumpora, fosfora i kalaja kod šarži kod kojih je pucao vrh valjanog komada, pokazuju da se na koncentracijskim profilima ovih elemenata duž ose gredice, nalaze maksimumi raspoređeni periodično na približno jednakim rastojanjima (slika 2.6, 2.7, 2.9, 2.14, 2.15). Između ovih maksimuma su područja sa koncentracijom pomenutih elemenata koja je obično niža od prosječne. Ovo pokazuje da je pri očvršćavanju došlo do formiranja tzv. "mini-ingota" duž ose gredice. Nastanak "mini-ingota" dovodi se u vezu sa pojavom nestabilne kristalizacije za vrijeme rasta stubastih kristala. Pojedini dendriti napreduju mnogo brže od svojih susjeda i pri susretu suprotno brzorastućih kristala formiraju se mostovi očvršlog metala [28,107]. Dio tečnog čelika koji je zarobljen između mostova očvršćava kao mali ingot. U glavi "mini-ingota" obrazuju se grubi jednakoosni kristali obogaćeni primjesama i povezani sa mini-lunkerom, dok se u peti "mini-ingota" nalaze sitni ravnoosni kristali siromašni sa primjesama.

Rezultati ispitivanja makrostrukture, osnih segregacija i dendritske strukture ukazuju na vjerovatan uzrok pucanja vrha i cijepanja valjanih komada pri valjanju. Kada se u toku očvršćavanja formira jače izražen "mini-ingotizam" i istovremeno nastane centralna pukotina u liniji normalno na valjke za izvlačenje, i ako se desi da je livna žila presječena upravo na mjestu gdje je formirana glava "mini-ingota", onda je moguće da se zidovi centralne pukotine ne mogu zavariti pri ulazu među valjke zbog nagomilanih primjesa. U tom slučaju se u vrhu valjanog komada na prvoj provlaci stvara pukotina koja se pri daljem valjanju



povećava i valjani komad se cijepa po dužini i dolazi do njegovog omotavanja oko valjka.

U principu opisani način nastajanja pukotine u vrhu valjanog komada se može desiti kod bilo kog čelika nezavisno od sadržaja oligoelemenata. Međutim, postavlja se pitanje zašto se pucanje vrha valjanog komada javlja pretežno kod sarži sa povećanim sadržajem bakra i kalaja, a vrlo rijetk kod drugih sarži istog čelika sa niskim sadržajem ovih elemenata, čak ni onda kada su unutrašnje pukotine i osne segregacije jače izražene [29, 109].

Mogući način negativnog djelovanja bakra je vjerovatno u tome što sa sumporom koji se koncentriše u nastaloj pukotini stvara sulfid tipa  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ovaj sulfid se topi na  $1100^\circ\text{C}$  ili  $1130^\circ\text{C}$  zavisno od vrste kristalne rešetke [3]. Na taj način se povećava količina lakotopljive supstancije koja sprečava da se zidovi pukotine zavare na početku valjanja, pa dolazi do pucanja vrha valjanog komada. Da dolazi do formiranja bakar sulfida pokazuju eksperimentalni podaci saopšteni u poglavlju 3.

Kada se u čeliku pored povećanog sadržaja bakra nalazi i povećan sadržaj kalaja, tada su potencijalni uslovi za pucanje vrha valjanog komada još jače izraženi. Kalaj je sklon osnoj segregaciji slično sumporu. Profil segregacionog odnosa kalaja ( $\text{Sn}/\text{Sn}_0$ ) duž ose gredice karakteriše se maksimumima koji se nalaze na mjestima blizu maksimuma sumpra duž ose gredice (slike 2.6 i 2.9, 2.14 i 2.15). Za kalaj je takođe nađeno da reaguje sa složenim sulfidom  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$  u čeliku, pa je za očekivati da u tom slučaju  $\text{Sn}$  snizuje tačku topljenja ovog složenog sulfida i da na taj način doprinosi otvaranju pukotine u vrhu valjanog komada i njegovom cijepanju.



### 3.0. FIZIČKO-METALURŠKI ASPEKTI POVRŠINSKE KRTOSTI U TOPLOM STANJU

#### 3.1. EKSPERIMENTALNI RAD

U laboratorijskoj elektreindukcionoj peći proizvedena je serija eksperimentalnih šarži za ispitivanje uticaja oligoelemenata na površinsku krtost u toplom stanju. Kao polazni materijal korišćene su kontinuirano livene gredice niskougleničnog čelika sastava prikazanog u tabeli 3.1. Dodavanjem bakra, kalaja i antimona u rastopljeni uložak proizvedeno je 11 šarži, tabela 3.2. Livenjem u kokile od svake šarže dobijena su po dva ingota kvadratnog presjeka, mase oko 45 kg, od kojih je jedan namijenjen za strukturalna i hemijska ispitivanja, a drugi za kovanje gredica kv 80 mm, koje su potom izvaljane u okrugle šipke Ø12 mm.

Tabela 3.1. Hemijski sastav polaznog čelika za izradu laboratorijskih uzoraka, %

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	Cr	Ni	As	Al
.14	.16	.56	.013	.027	.18	.018	.09	.09	.010	.004

Tabela 3.2. Hemijski sastav % eksperimentalnih čelika – laboratorijskih ingota

Element	Oznaka eksperimentalne šarže										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
C	.14	.14	.12	.10	.14	.12	.12	.13	.11	.11	.13
Si	.25	.25	.26	.17	.30	.30	.27	.21	.25	.30	.29
Mn	.35	.32	.36	.21	.32	.27	.32	.25	.24	.27	.31
P	.014	.012	.016	.012	.059	.010	.016	.013	.014	.011	.012
S	.025	.026	.025	.025	.022	.024	.019	.029	.026	.027	.032
Cu	.24	.45	.51	.81	1.11	.19	.44	.61	.56	.56	.62
Cr	.13	.16	.13	.10	.32	.21	.12	.13	.12	.10	.14
Ni	.10	.10	.09	.10	.28	.10	.10	.10	.10	.10	.11
Mo	.03	.03	.04	.03	.02	.05	.04	.03	.03	.03	.03
Al	.002	.002	.017	.002	.001	.002	.002	.003	.002	.002	.002
As	.010	.011	.012	.011	.09	.013	.014	.014	.012	.015	.011
Sn	.021	.020	.023	.020	.022	.105	.098	.082	.042	.072	.042
Sb	.003	.002	.004	.002	.002	.004	.003	.004	.002	.042	.027
Pb	.004	.005	.003	.004	.006	.005	.006	.004	.006	.005	.004



Za ocjenu sklonosti čelika ka stvaranju površinskih pukotina primijenjen je metod toplog savijanja. Prije ispitivanja savijanjem, uzorci valjanih šipki dužine oko 200 mm svih eksperimentalnih šarži zagrijavani su u elektrootpornoj peći 3 h na 900 – 1250°C, a jedna serija uzoraka je zagrijavana različito vrijeme (0,5, 1 i 2 h) na istim temperaturama. Tročasovno zagrijavanje je izvedeno u tri atmosfere peći različite oksidativnosti:

- I. U slabooksidacionoj atmosferi (peć je bila dobro dihtovana i onemogućen je ulazak vazduha za vrijeme žarenja).
- II. U vazduhu normalne vlažnosti.
- III. U vazduhu povećane vlažnosti (za vrijeme žarenja u peć je uvedena vodena para).

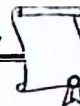
Po završetku zagrijavanja epruvete su pojedinačno vadene iz peći sa temperature zagrijavanja i odmah deformisane savijanjem za 90° u uređaju koji je posebno konstruisan za tu namjenu.

Kao pokazatelj površinske krтости usvojen je stepen ispucalosti površine određen na osnovu izgleda površine savijenog dijela epruveta i upoređenja sa odabranim etalonima. Pri tome je primijenjena gradacija ispucalosti površine od 0 do 6:

- 0) Bez pukotina i neravnina;
- 1) Neravnine tipa "pomorandžine kore" i manji broj vrlo sitnih pukotina;
- 2) Mnoštvo sitnih kratkih pukotina;
- 3) Mnoštvo sitnih pukotina sa manjim brojem pukotina veće dužine;
- 4) Pretežno pukotine veće dužine;
- 5) Jako izražene široke pukotine velike dužine;
- 6) Jako rastrgana površina sa dubokim i širokim pukotinama nepravilnog oblika.

Pomoću svjetlosnog mikroskopa ispitivana je mikrostruktura površinskog sloja uzoraka zagrijavanih u različitim atmosferama u cilju otkrivanja posebne mikrostrukturne faze nastale Cu-obogaćivanjem.

Pomoću elektronskog mikroanalizatora (mikrosonde) JEOL.JCXA – 733 vršena je kvalitativna analiza površinskog sloja obogaćenog oligoelementima. Kod jednog broja uzoraka urađena je i kvantitativna analiza čestica različitih faza po granicama zrna.

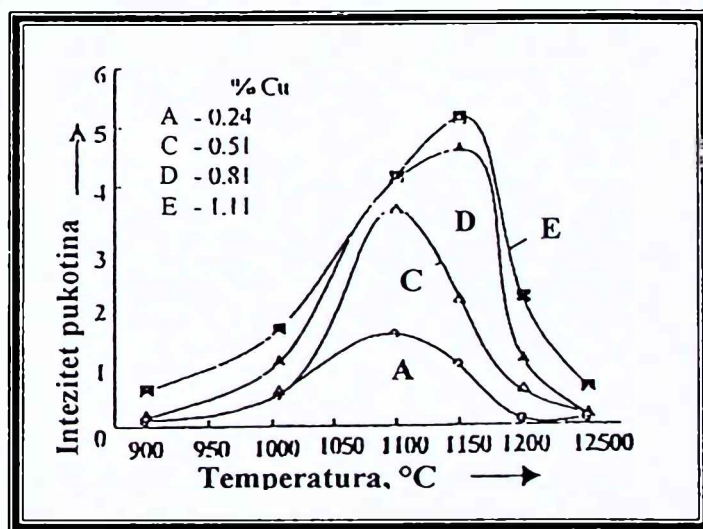


## 3.2. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.2.1. UTICAJ SADRŽAJA $Cu$ NA POVRŠINSKU KRTOST U TOPLOM STANJU

Na slici 3.1. prikazana je promjena inteziteta pukotina u zavisnosti od temperature zagrijavanja kod uzoraka čelika  $A$ ,  $C$ ,  $D$  i  $E$  koji su sadržali različitu količinu bakra (tabela 3.2.). Sa dijagrama se vidi da se kod svih ispitivanih čelika sa rastom temperature, počev od  $900^{\circ}C$ , pojačava površinska krtost, dostiže maksimum na  $1100 - 1150^{\circ}C$ , a sa daljim povišenjem temperature se naglo smanjuje i na  $1200 - 1250^{\circ}C$  iščezava.

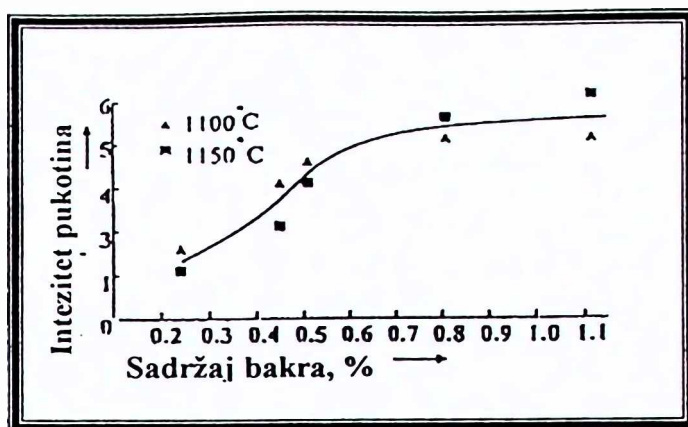
Stepen ispucalosti površine je praktično na svim temperaturama veći što je veća količina bakra u čeliku. Čelici  $A$  i  $C$  (takode i čelik  $B$ ) sa nižim sadržajem  $Cu$  ispoljili su maksimalnu površinsku krtost na  $1100^{\circ}C$ , a čelici  $D$  i  $E$  sa visokim sadržajem  $Cu$  – na  $1150^{\circ}C$ . Epruvete čelika  $A$  ( $0,24\%Cu$ ) deformisane savijanjem na  $1200$  i  $1250^{\circ}C$  bili su bez pukotina i neravnina na površini. Kod čelika  $C$  ( $0,51\%Cu$ ) na  $1200^{\circ}C$  pri savijanju nastala je neravna površina ali nije bilo pukotina, dok su kod čelika  $D$  i  $E$  nastale pukotine slabijeg inteziteta. Kod uzoraka zagrijvanih na  $1250^{\circ}C$  nije bilo pukotina na površini ni kod jednog čelika, jedino je kod čelika  $E$  ( $1,1\%Cu$ ) bila jako neravna površina.



Slika 3.1. Intezitet pukotina od zavisnosti od temperature kod čelika sa različitim sadržajima bakra. [48]

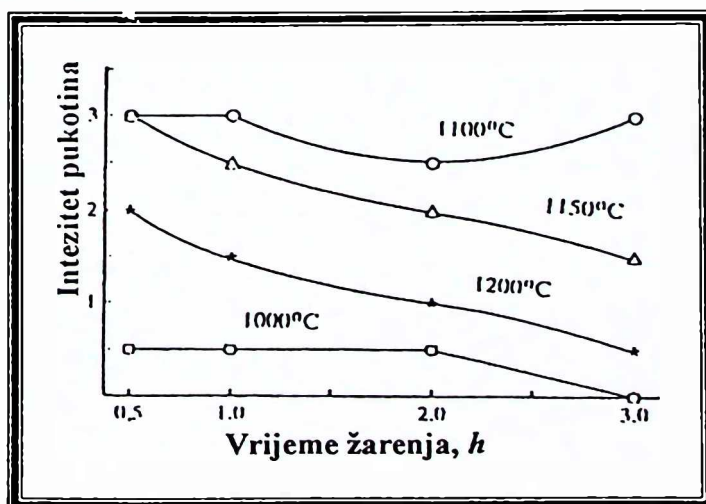
Na kritičnoj temperaturi  $1100^{\circ}C$  sa rastom sadržaja bakra površinska krtost se u početku intezivo povećava do oko  $0,6\%Cu$ , a dalje praktično ostaje nepromijenjena, slika 3.2. Međutim, na  $1150^{\circ}C$  kod prve grupe čelika povećanje krtosti sa rastom sadržaja  $Cu$  je sporije u odnosu na prethodnu temperaturu, dok se kod druge grupe krtost blago povećava sa povećanjem sadržaja  $Cu$  iznad  $0,6\%$ .





Slika 3.2. Promjena inteziteta pukotina u zavisnosti od sadržaja bakra pri zagrijavanju na  $1100^{\circ}\text{C}$  i  $1150^{\circ}\text{C}$ . [48]

Na slici 3.3. prikazana je promjena inteziteta pukotina u zavisnosti od temperature i vremena zagrijavanja. Pri zagrijavanju od 30 minuta na svim primijenjenim temperaturama nastala je znatna površinska krtost. Kod uzoraka zagrijavanih na  $1000$  i  $1100^{\circ}\text{C}$  intezitet pukotina se praktično nije mijenjao sa produženjem vremena do 3 h. Međutim, na višim temperaturama, posebno na  $1200^{\circ}\text{C}$  sa produženjem vremena zagrijavanja od 0,5 do 3,0 h došlo je do znatnog smanjenja površinske krtosti.



Slika 3.3. Promjena inteziteta pukotina sa vremenom zagrijavanja na  $1000$ - $1200^{\circ}\text{C}$  čelika B. [48]





### 3.2.2. Cu – OBOGAĆIVANJE POVRŠINSKOG SLOJA I GRANICA ZRNA

Ispitivanje pomoću svjetlosnog mikroskopa je pokazalo da se kod većine uzoraka formirao površinski sloj debljine  $0,005 - 0,02 \text{ mm}$  koji se razlikuje od ferita, slika 3.4. Površinski svjetliji sloj se često mjestimično nastavlja ka unutrašnjosti u vidu ljevkastih prodora po granicama zrna. Inače, nastali sloj je vrlo homogen za razliku od okolnog ferita, što ukazuje da se radi o posebnoj fazi koja je na temperaturi zagrijavanja bila u tečnom stanju.

Na slici 3.5 [110] je prikazana mikrostruktura površinskog sloja uzoraka čelika *E*, zagrijanih  $3 \text{ h}$  na  $1000$ ,  $1100$ ,  $1150$  i  $1250^\circ\text{C}$ . Kod ovog čelika sa  $1,1\% \text{Cu}$  svijetla površinska faza se najače formirala na  $1150^\circ\text{C}$ , zatim na  $1100^\circ\text{C}$ , a neznatno na  $1000^\circ\text{C}$ , dok je kod uzorka zagrijavanog na  $1250^\circ\text{C}$  praktično nije bilo.

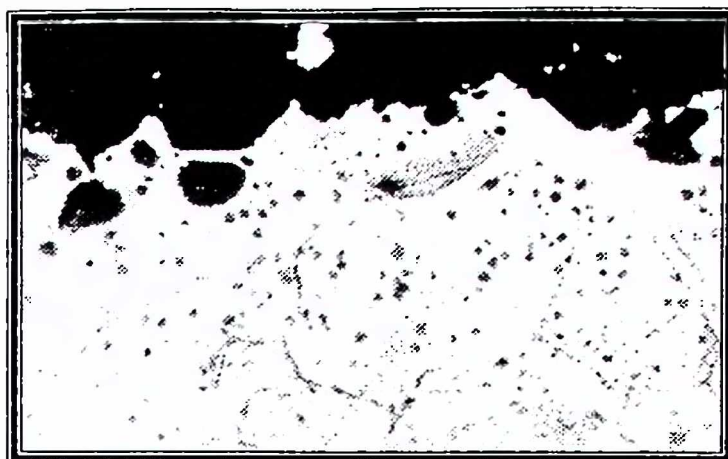
Ispitivanja pomoću elektronske mikroskopske su pokazala da je pojava površinske krstosti čelika direktno povezana sa Cu-obogaćivanjem površinskog sloja neposredno ispod kovarine. Karakteristični površinski sloj, koji se pod svjetosnim mikroskopom vidi kao svjetlija faza, sadrži visoku koncentraciju bakra, što znači da se radi o bakrom bogatoj fazi.

Sadržaj bakra u čeliku i temperatura zagrijavanja imaju presudan uticaj na intezitet obogaćivanja granice metal/oksid bakrom, formiranje tečne faze i njenu penetraciju duž granica austenitnih zrna, kao što se može da vidi sa slika 3.6 – 3.8. [110] Sa rastom temperature zagrijavanja, počev od  $900^\circ\text{C}$ , Cu-obogaćivanje se takođe povećava i dostiže maksimalnu vrijednost na kritičnoj temperaturi  $1100 - 1150^\circ\text{C}$ . Sa daljim rastom temperature obogaćivanje se postepeno smanjuje i na dovoljno visokoj temperaturi iščezava, slika 3.8d.

Pri zagrijavanju na  $900^\circ\text{C}$  samo se kod čelika *D* i *E* ispoljilo nakupljanje bakra na granici metal/oksid, ali slabog inteziteta. Međutim poslije zagrijavanja na  $1000^\circ\text{C}$  obogaćivanje pomenute granice bakrom je bilo evidentno kod svih čelika od *A* do *E*. Kod čelika *A*, *B* i *C* najveće obogaćivanje površinskog sloja i najdublje penetriranje tečne faze duž austenitnih zrna ostvareno je na  $1100^\circ\text{C}$ , a kod čelika *D* i *E* na  $1150^\circ\text{C}$ , slika 3.8. Na višim temperaturama došlo je do smanjenja Cu-obogaćivanja i njegovog iščezavanja: kod čelika *A* na  $1200^\circ\text{C}$ , a kod čelika *E* na  $1250^\circ\text{C}$ , slika 3.8d.



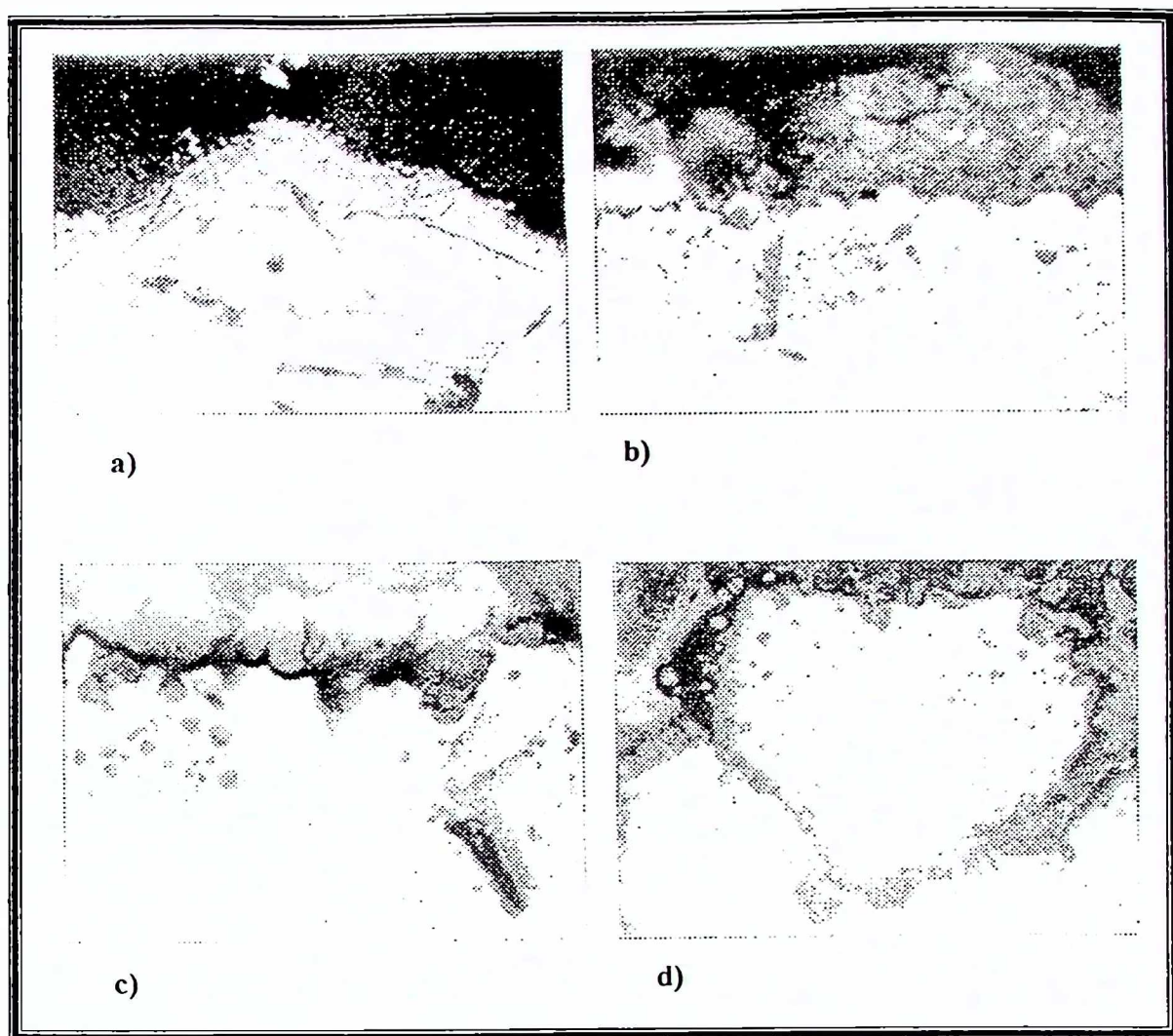
a)



b)

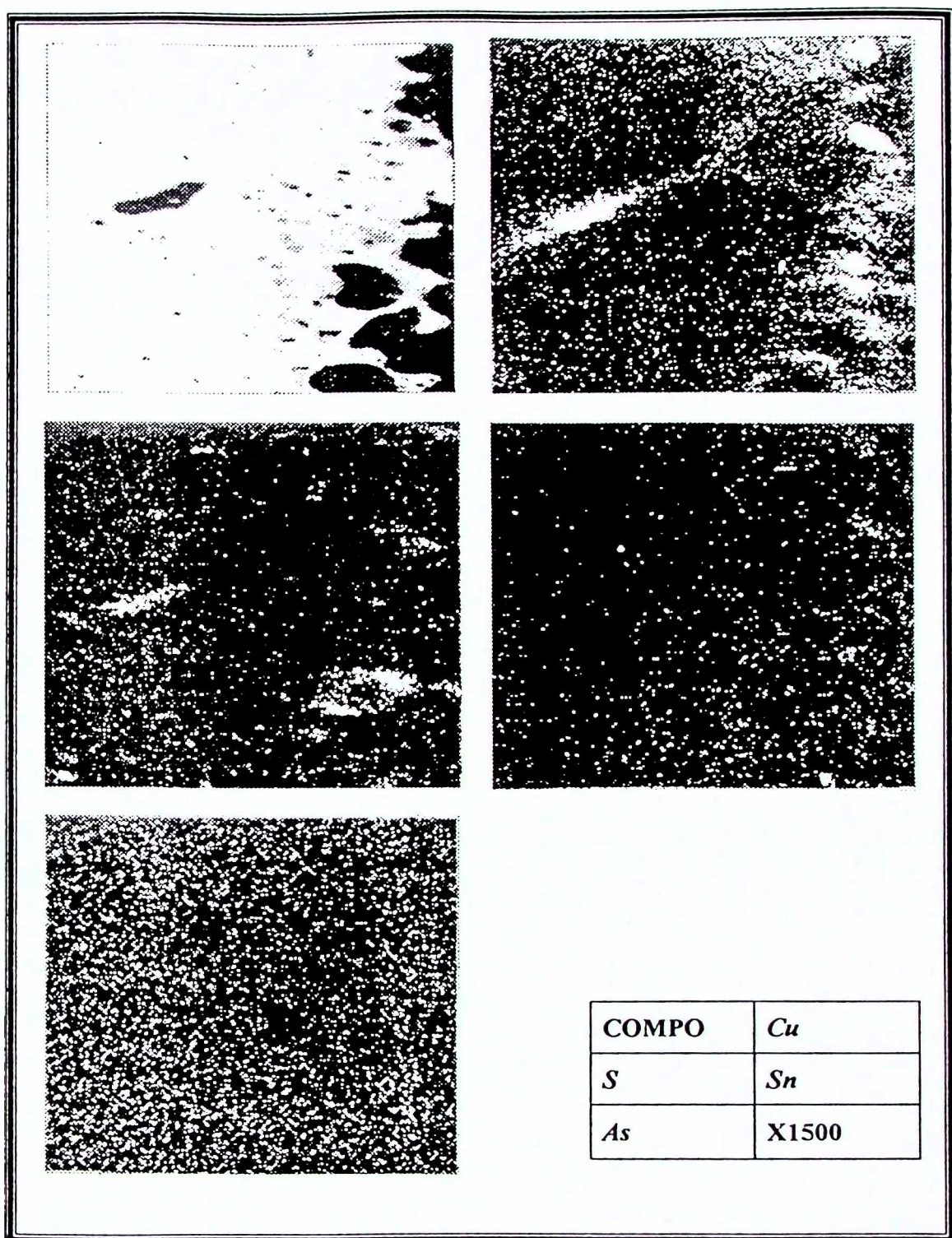


Slika 3.4. Mikrostruktura površinskog sloja čelika zagrijvanih 3h na 1100°C:  
a) čelik B, b) čelik C

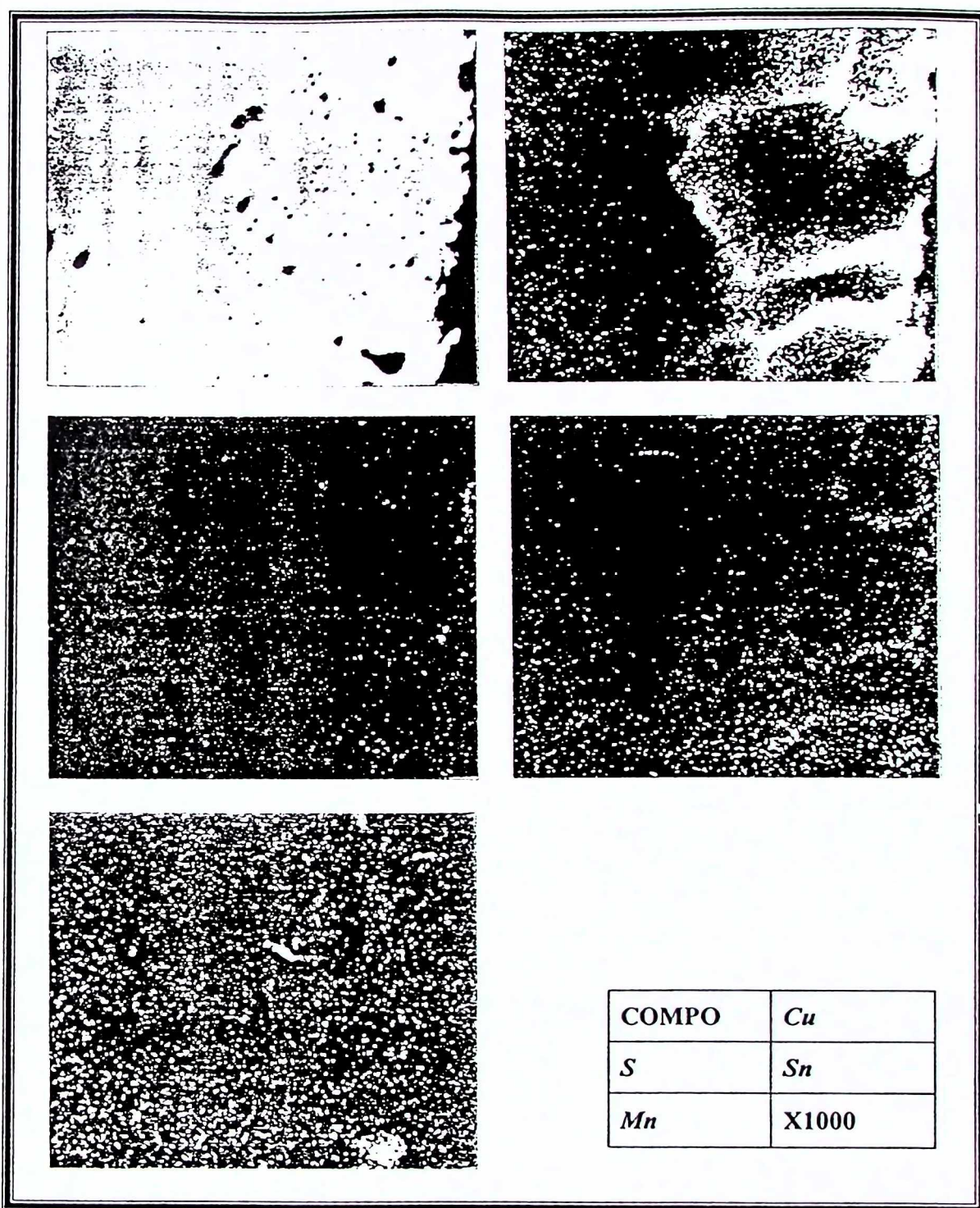


Slika 3.5. Mikrostruktura površinskog sloja uzoraka čelika *E* (1,11%Cu) zagrijavanih 3h na: a) 1000°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1250°C (X800). [110]



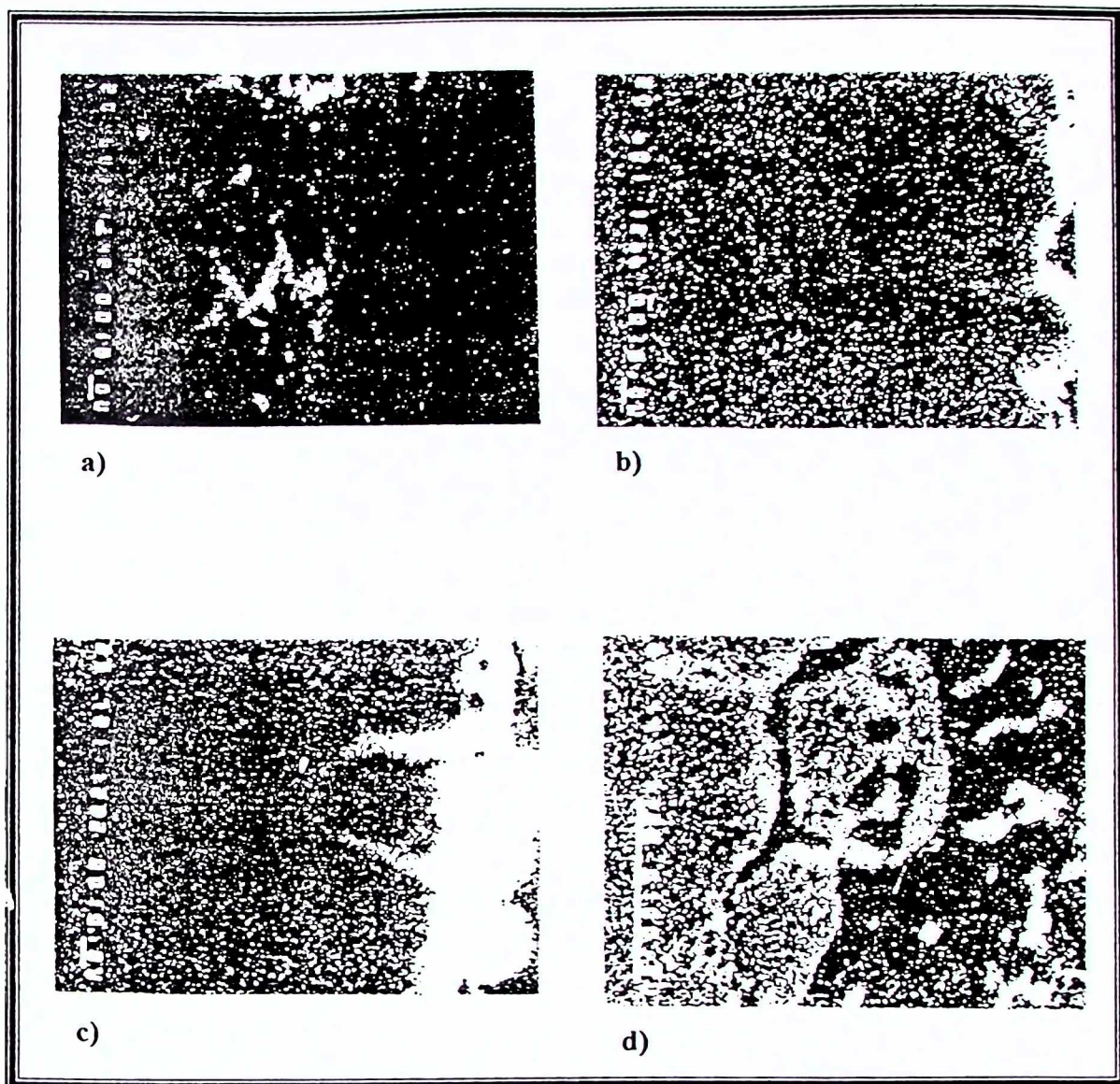


Slika 3.6. Obogaćivanje površinskog sloja oligamentima čelika A (0,24%Cu) pri zagrijavanju 3h na 1100°C.



Slika 3.7. Obogaćivanje površinskog sloja oligamentima čelika *D* (0,81%Cu) pri zagrijavanju 3h na 1150°C.





Slika 3.8. Obogaćivanje površinskog sloja bakrom čelika *E* (1,1%Cu) pri zagrijavanju 3h na: a) 1000°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1250°C. [110]





### 3.2.3. MEHANIZAM *Cu*-OBOGAĆIVANJA I UTICAJNI FAKTORI

Rezultati ispitivanja pokazuju da je promjena inteziteta pukotina sa temperaturom zagrijavanja i sadržajem bakra u čeliku potpuno analogna promjeni inteziteta *Cu*-obogaćivanja površinskog sloja (slika 3.1, 3.6 – 3.8). Ovo pokazuje da između površinske krtosti čelika u toplom stanju i *Cu*-obogaćivanja postoji visoka korelacija. Otuda slijedi da spoznaja mehanizma *Cu*-obogaćivanja i faktora koji utiču na ovaj proces od posebnog je značaja za iznalaženje mjera za smanjenje štetnog djelovanja bakra.

Usljed selektivne oksidacije željeza kao manje plemenitog metala, bakar rastvoren u austenitu ostaje neoksidiran i nakuplja se na granici metal/kovarina. Kada na ovoj granici *Cu* dostigne koncentraciju veću od granice rastvorljivosti, formira se faza bogata bakrom koja je na  $1094^{\circ}\text{C}$  i na višim temperaturama u tečnom stanju [8]. Budući da granice zrna na visokim temperaturama predstavljaju mjesta po kojima je difuzija jako olakšana [14], to difuzijom bakra sa međugranice metal/kovarina duž granica susjednih austenitnih zrna dolazi do njihovog obogaćivanja bakrom, a time i do penetracije tečne faze po ovim granicama, slika 3.7. *Cu*-obogaćivanje po granicama zrna slabi veze među njima, čime se stvaraju uslovi za nastanak interkristalnih pukotina pod uticajem zateznih naprežanja.

Intezitet *Cu*-obogaćivanja površinskog sloja zavisi od sadržaja bakra u čeliku, temperature zagrijavanja i oksidativnosti atmosfere peći. Na granici metal/kovarina jednovremeno se odigravaju različiti procesi: nakupljanje bakra usljed napredovanja selektivne oksidacije željeza, difuzija bakra iz obogaćenog sloja u austenitna zrna, slika 3.7, i okluzija čestica bakrom bogate faze u kovarinu, slika 3.8d. Na temperaturama nižim od kritične prevladava prvi proces, tj. nakupljanje bakra na međufaznoj granici metal/kovarina, a na temperaturama iznad kritične difuzija *Cu* u unutrašnjost austenitnih zrna i okluzija, tj. procesi odlaženje *Cu* iz obogaćenog sloja. Ovi posljednji procesi su sve nadmoćniji što je temperatura viša, što na dovoljno visokoj temperaturi dovodi do iščezavanja *Cu*-obogaćenog sloja.

Kod čelika sa nižim sadržajem bakra (do oko 0,6%) kritična temperatura je oko  $1100^{\circ}\text{C}$ , a sa rastom sadržaja *Cu* povisuje se do oko  $1150^{\circ}\text{C}$ . Temperatura potpunog iščezavanja *Cu*-obogaćenog sloja takođe zavisi od sadržaja bakra u čeliku. Kod čelika *A* (0,24%*Cu*) pri zagrijavanju na  $1200^{\circ}\text{C}$  nije indetifikovano nakupljanje bakra na površini, kod čelika *B* i *C* (0,44 i 0,51 %*Cu*) samo u tragovima, dok je kod čelika *D* i *E* (0,81 i 1,1 %*Cu*) ono postojalo ali relativno malog inteziteta. Na  $1250^{\circ}\text{C}$  *Cu*-obogaćivanja praktično nije bilo ni kod čelika *E* (1,1%*Cu*), slika 3.8d.

Vrijeme zagrijavanja takođe utiče na *Cu*-obogaćivanje što indirektno pokazuju podaci na slici 3.3. Sa produženjem vremena zagrijavanja od 0,5 do 3 h na  $1200$  i  $1150^{\circ}\text{C}$ , došlo je do znatnog smanjenja stepen ispucalosti površine, posebno na  $1200^{\circ}\text{C}$ . Ova pojava je logična jer se pri dužem zagrijavanja usporava brzina oksidacije zbog rasta debljine oksidne kore, a time i brzina nakupljanja bakra usljed selektivne oksidacije, pa procesi odlaženja bakra iz tečne faze (difuzija i okluzija) sa vremenom postaju sve više prevladavajući proces. Međutim, na nižim temperaturama produženje vremena zagrijavanja nema nekog bitnijeg



uticaja, vjerovatno zato što je proces okluzije čestica bakra u kovarinu zanemarljiv ili se uopšte ne dešava, a manja je i brzina difuzije  $Cu$  u austenitna zrna nego na visokim temperaturama.

### 3.2.4 UTICAJ KALAJA

Povećan sadržaj kalaja u čeliku pojačava uticaj bakra na površinsku krtost. Na slici 3.9, uporedo je prikazan intezitet površinskih pukotina u funkciji temperature za čelike  $B$  i  $G$ , koji su sadržali jednak procenat  $Cu$  a različit procenat  $Sn$ . Kalaj uzrokuje proširenje temperaturne oblasti površinske krtosti kako prema višim, tako i prema nižim temperaturama i povišuje kritičnu temperaturu maksimalne krtosti, slika 3.10 i 3.11. Pri tome je efekat jače izražen ukoliko je veći sadržaj  $Cu$ .

Za ovakvo djelovanje kalaja postoji više razloga. Kalaj se nakuplja na granici metal/kovarina analogno bakru, slika 3.12. Nakupljeni kalaj legira fazu bogatu bakrom i snizuje njenu tačku topljenja [17], što ima za posljedicu proširenje oblasti površinske krtosti prema nižim temperaturama. Rastvaranjem nakupljenog kalaja u bakrom bogatoj fazi povećava se količina tečne faze, a time i površinska krtost na kritičnoj temperaturi. Sa dijagrama, slike 3.9 – 3.11, se vidi da ovaj efekat nije veliki, tj. nivo inteziteta pukotina u maksimumu je neznatno povišen pod uticajem  $Sn$ .

Kalaj jako smanjuje rastvorljivost bakra u austenitu (slika 1.13.) [78] i time doprinosi povećanju količine nakupljenog bakra u površinskom sloju. S druge strane, rastvaranjem nakupljenog kalaja u bakrom bogatoj fazi čime se obrazuje složena legura  $Cu-Sn-Fe$  vjerovatno jako utiče na smanjenje difuzije bakra [77,32] što usporava odlaženje bakra iz obogaćenog površinskog sloja. Kalaj takođe otežava unutrašnju oksidaciju na površini ispod kovarine i time usporava proces okluzije čestica bakra u kovarinu. Posljedica toga je povišenje kritične temperaure i uopšte proširenje temperaturne oblasti površinske krtosti prema višim temperaturama, slike 3.9 – 3.11.

Interesantan je rezultat dobijen kod čelika  $F$  koji je sadržao nizak  $Cu$  a visok  $Sn$  ( $0,18\%Cu$ ,  $0,105\%Sn$ ). Svi uzorci ovog čelika zagrijavani na  $900 - 1250^{\circ}C$  izdržali su savijanje za  $90^{\circ}$  bez pojave površinskih pukotina, samo je kod uzorka zagrijavanog na  $1100^{\circ}C$  bila slabije izražena neravna površina tipa "pomorandžine kore". Kod ovog uzorka je pomoću mikrosone otkriveno izvjesno  $Cu$ -obogaćivanje površinskog sloja ali ne i  $Sn$ -obogaćivanje, slika 3.13. Sa slike se jasno vidi da se nije formirala homogena bakrom bogata faza na površini, već je samo došlo do stvaranja bakrom obogaćenog čvrstog rasvora. Vjerovatno da kalaj u čeliku sa niskim sadržajem bakra, u kojem se ne formira tečna  $Cu$ -bogata faza a time ni legura  $Cu-Sn$ , sa međufazne granice odlazi brzo difuzijom u austenit, tako da se njegov negativni uticaj na plastičnost površinskog sloja ne ispoljava.

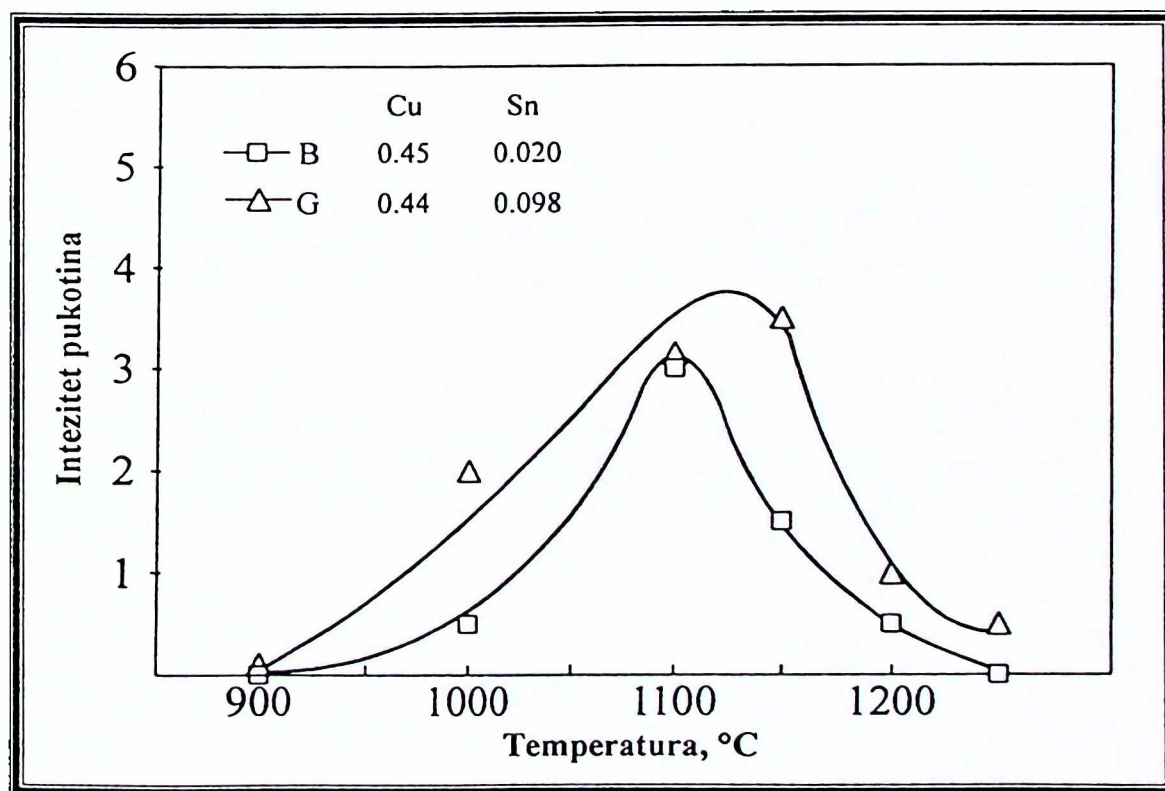


### 3.2.5 UTICAJ ANTIMONA

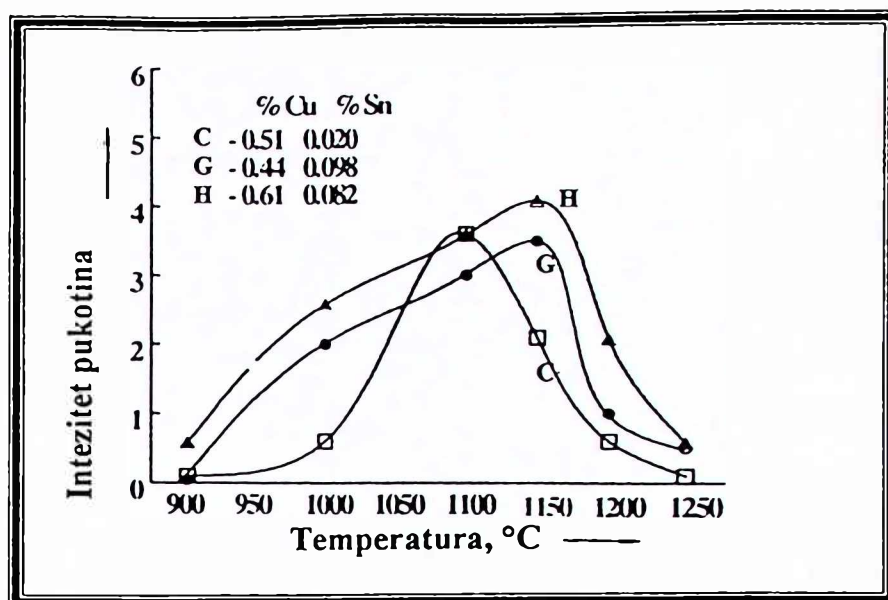
Povećan sadržaj antimona u čeliku povećava površinsku krtost uzrokovanu prisustvom bakra i kalaja. To pokazuju rezultati ispitivanja toplim savijanjem čelika *I* i *K*, koji su sadržali približno jednaku količinu *Cu*, istu količinu *Sn*, a različitu količinu *Sb*, slika 3.14. Uzorci čelika *K* imali su veći nivo ispucalosti površine na svim temperaturama u intervalu  $1000 - 1250^{\circ}\text{C}$ . Antimon je djelovao analogno kalaju i izazvao proširenje temperaturne oblasti površinske krtosti prema višim i prema nižim temperaturama.

Ispitivanja pomoću mikrosone su pokazala da se antimon nakuplja na međufaznoj granici metal/kovarina i rastvara se u bakrom bogatoj fazi, slika 3.15, stvarajući time leguru složenog sastava (*Fe-Cu-Sn-Sb*). Antimon slično kalaju snizuje temperaturu topljenja bakrom bogate faze [77,32], smanjuje rastvorljivost bakra u austenitu [33], a očekivati je da smanjuje brzinu difuzije bakra, tj. da se ispoljava efekat "trećeg elementa" u difuzionom sistemu *Fe-Cu* [14].

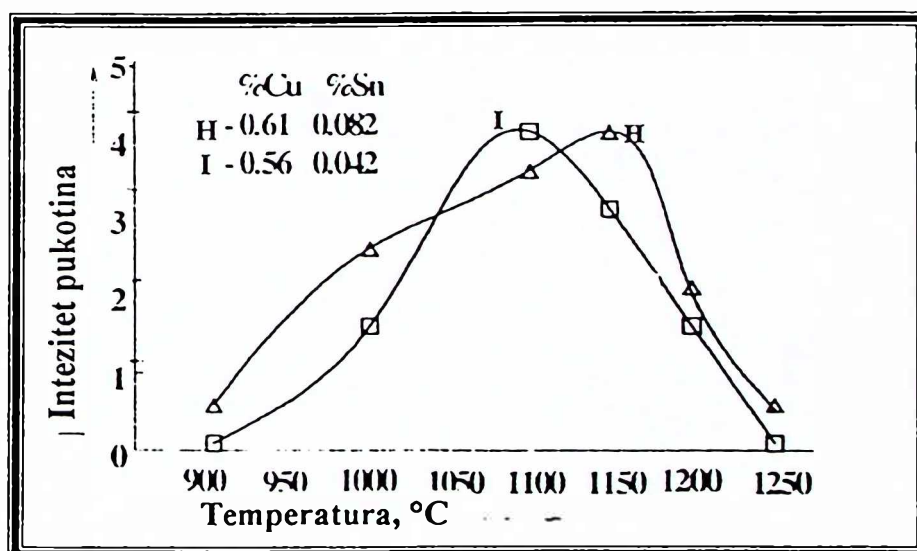
Antimon, koji je površinski aktivan elemenat sklon je "ravnotežnoj segregaciji" znatno jače nego kalaj, veoma negativno utiče na unutrašnju oksidaciju a time i na okluziju čestica bakra u kovarinu [26,27].



Slika 3.9. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija temperature čelika *B* i *G*.

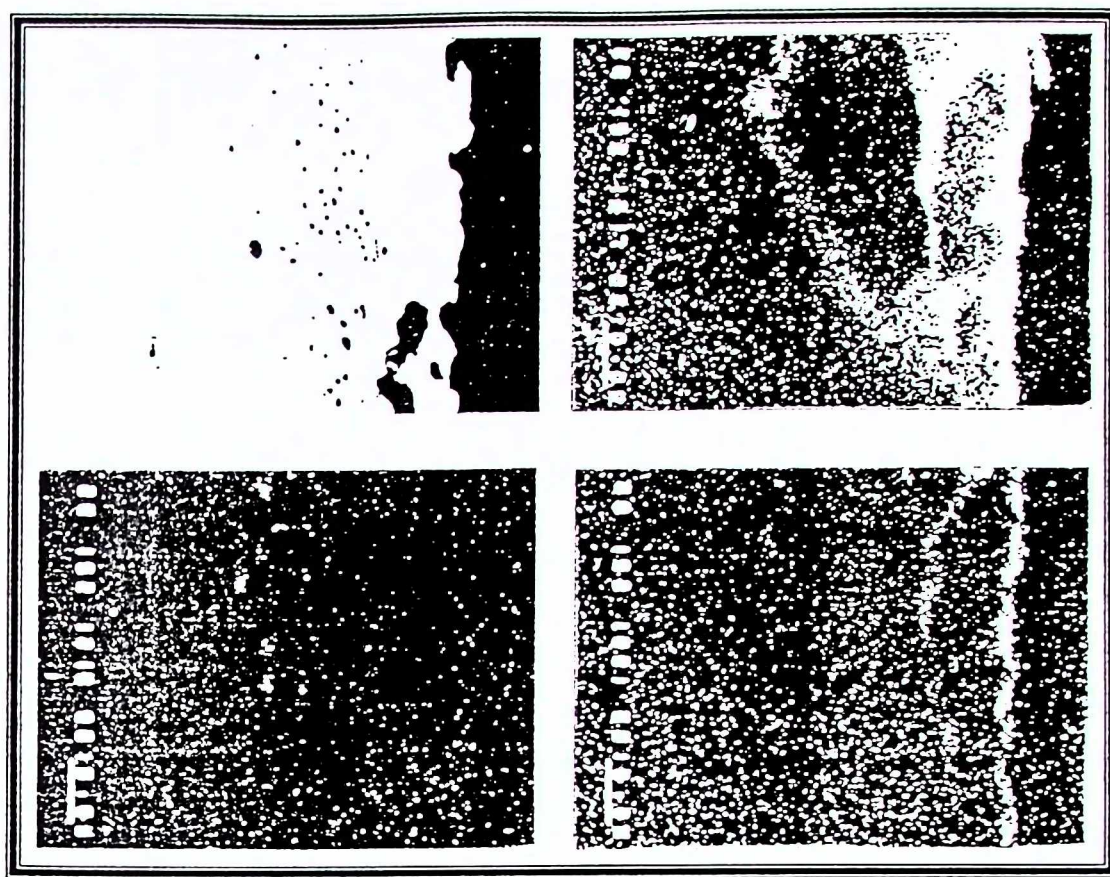


Slika 3.10. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija temperature čelika C, G i H.



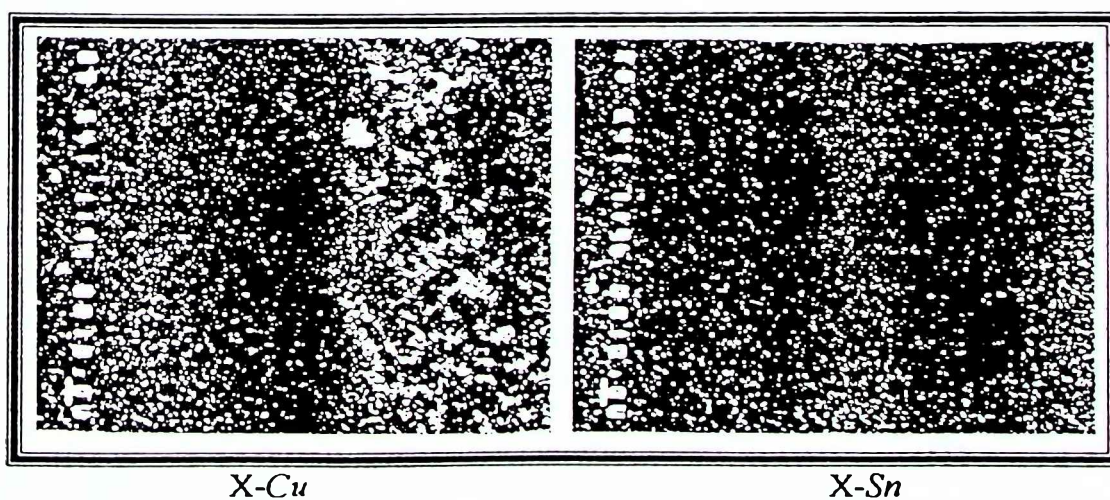
Slika 3.11. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija temperature čelika H i I.





COMPO	<i>Cu</i>
<i>S</i>	<i>Sn</i>
	X1500

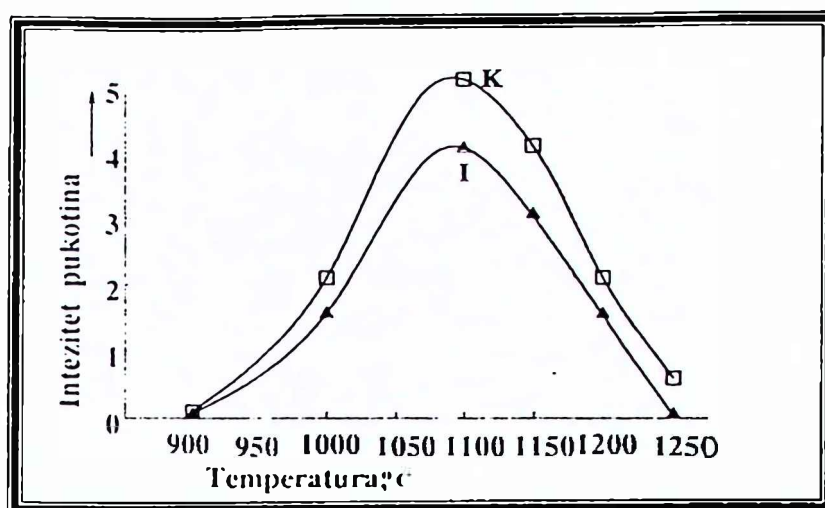
Slika 3.12. Nakupljanje bakra i kalaja na površini ispod kovarine kod čelika *H* pri zagrijavanju 3h na 1100°C.



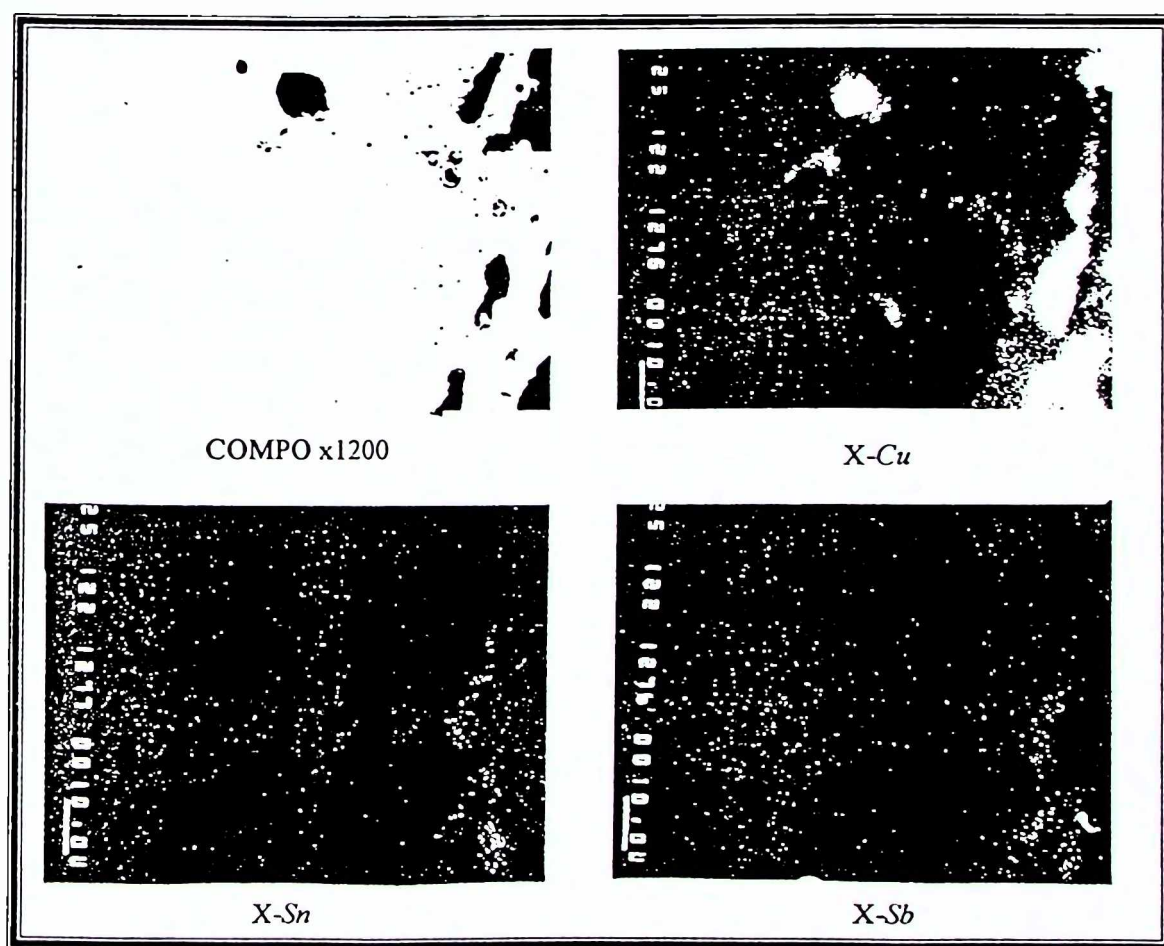
X-Cu

X-Sn

Slika 3.13. Obogaćivanje površinskog sloja bakrom kod čelika *F* pri zagrijavanju 3h na 1100°C.



Slika 3.14. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija temperature čelika I i K.



Slika 3.15. Obogaćivanje površinskog sloja bakrom, kalajem i antimonom čelika K pri zagrijavanju 3h na 1100 °C.





### 3.2.6 UTICAJ SUMPORA

Za ispitivanje uticaja sumpora uzorkovanje je izvršeno od valjanih šipki dvije industrijske šarže niskougljeničnog čelika koje su sadržale približno istu količinu bakra, takođe i kalaja, a razlikovao se sadržaj sumpora, tabela 3.3. Epruvete prečnika  $12\text{ mm}$  i dužine oko  $200\text{ mm}$  zagrijavane su u elektrootpornoj peći  $3\text{ h}$  u vazduhu uobičajene vlažnosti na  $900 - 1250^{\circ}\text{C}$  a zatim deformisane savijanjem za  $90^{\circ}$ .

Tabela 3.3 Hemijski sastav čelika za ispitivanje uticaja sadržaja sumpora, %

Oznaka Šarže	Broj Šarže	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	Cr	Ni	Al
U	29233	.13	.20	.58	.032	.026	.52	.027	.19	.16	.001
V	29211	.15	.14	.66	.021	.051	.47	.025	.07	.14	

Na slici 3.16. prikazana je promjena inteziteta pukotina u funkciji temperature uporedo za oba ispitivana uzorka. Sa dijagrama se vidi da se znatno niži nivo površinske krtosti ispoljio kod uzorka *V* na svim temperaturama od  $1000$  do  $1200^{\circ}\text{C}$ , što znači da je došlo do izražaja dejstvo većeg sadržaja sumpora. Kritična temperatura kod obje šarže je  $1100^{\circ}\text{C}$ , na kojoj je nivo inteziteta pukotina kod šarže *U* bio veći za jedan stepen, dok je na ostalim temperaturama ta razlika iznosila oko pola stepena,

Na slici 3.17. prikazani su rezultati ispitivanja *Cu*-obogaćivanja površinskog sloja uzoraka šarže *V* zagrijavanog  $3\text{ h}$  na  $1100^{\circ}\text{C}$ . Sa compo slike se vidi da je veći dio sloja obogaćenog bakrom odvojen od metala slojem kovarine (početak procesa okluzije). U odvojenom sloju a takođe i u soju metala obogaćenim bakrom, nalazi se povećana koncentracija sumpora. Za razliku od uzorka šarže *V*, kod uzorka šarže *U*, zagrijavanog na istoj temperaturi, nije bilo pojave procesa okluzije, a ni povećane koncentracije sumpora u *Cu*-obogaćenom sloju.

O uticaju sumpora na efekte *Cu*-obogaćivanja podaci su vrlo oskudni. Rezultati energodisperzione analize čestica po granicama zrna kod čelika *G* (tabela 3.2.) su pokazali da dolazi do formiranja bakar-sulfida, kao što se vidi sa slika 3.18. i 3.19. Kvantitativna analiza je pokazala da neke od ispitivanih čestica sadrže znatnu količinu *Cu S*, tabela 3.4. Pretpostavlja se da se radi o sulfidu tipa  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Formiranje sulfida  $\text{Cu}_2\text{S}$  po granicama austenitnih zrna doprinosi razvoju procesa unutrašnje oksidacije, a time ubrzava okluziju čestica bakrom bogate faze u kovarinu i smanjenje inteziteta *Cu*-obogaćivanja. Na taj način sumpor sadržan u čeliku dorinosi smanjenju površinske krtosti izazvane nakupljanjem bakra na međufaznoj granici metal/kovarina.

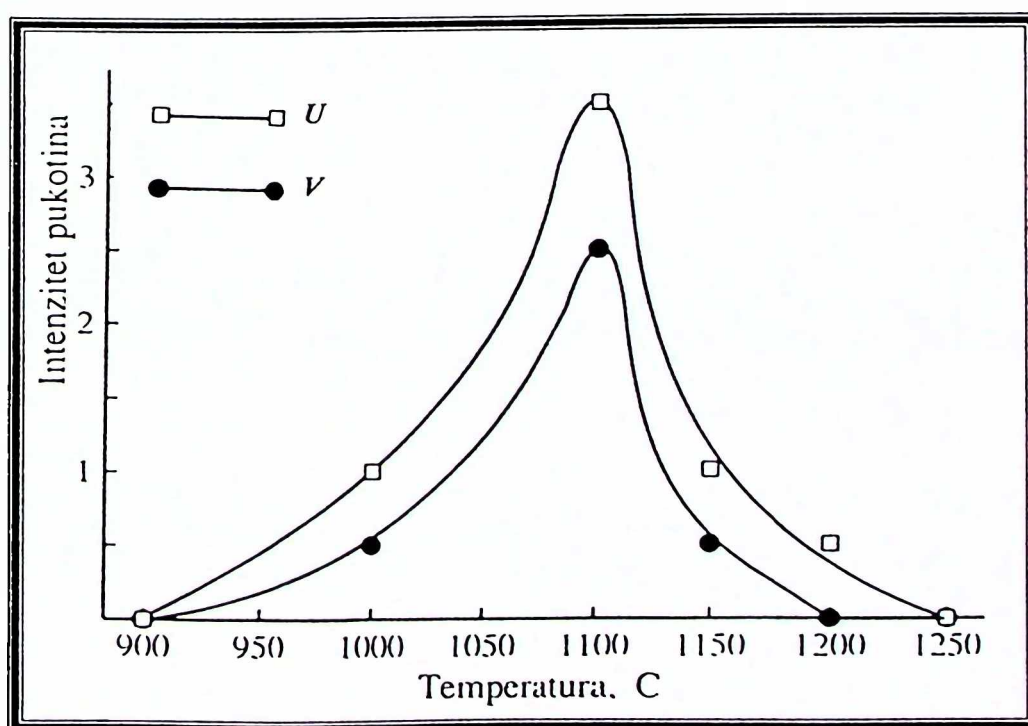
Kao što je rečeno u prvom poglavlju (tačka 1.3.1.2.), posmatrano teoretski, sadržaj sumpora od  $0,03\%$  trebalo bi da veže  $0,15\%\text{Cu}$  kao  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Međutim, analiza koja je vršena za čelike sa povećanim sadržajem bakra, a koji su sadržali različitu količinu sumpora (najčešće  $0,020 - 0,060\%$ ) pokazala je da su stvarni efekti sumpora na pojavu površinske krtosti znatno manji.

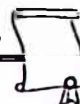
Tabela 3.4. Hemijski sastav čestica  $P_1 - P_4$ , %, (slika 3.18.)

Čestica	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	$\Sigma$
$P_1$	8,5	0,0	0,0	48,0	41,8	100,0
$P_2$	0,0	14,0	0,0	86,0	0,0	100,0
$P_3$	0,0	7,0	0,0	92,1	0,0	100,0
$P_4$	0,0	18,9	0,0	81,1	0,0	100,0

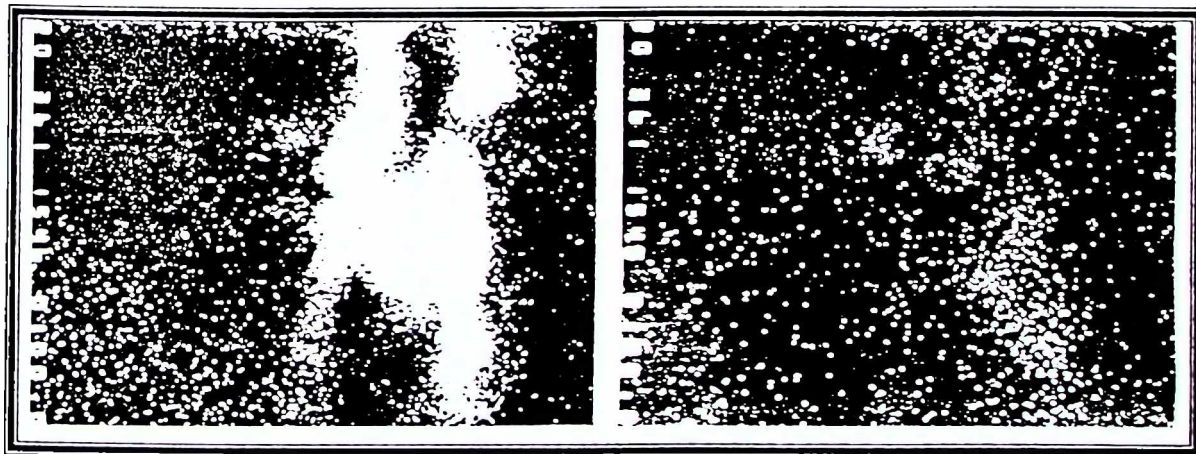
Tabela 3.5. Hemijski sastav čestica  $P_1 - P_4$ , %, (slika 3.19.)

Čestica	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	$\Sigma$
$P_1$	13,4	7,9	0,0	53,0	25,6	100,0
$P_2$	9,7	5,5	0,0	69,1	15,8	100,0
$P_3$	2,1	14,9	0,0	79,3	3,7	100,0
$P_4$	9,8	9,0	0,0	62,5	18,7	100,0

Slika 3.16. Promjena inteziteta površinskih pukotina u zavisnosti od temperature uzoraka *U* i *V* (tabela 3.3.)



COMPO x360



X- Cu

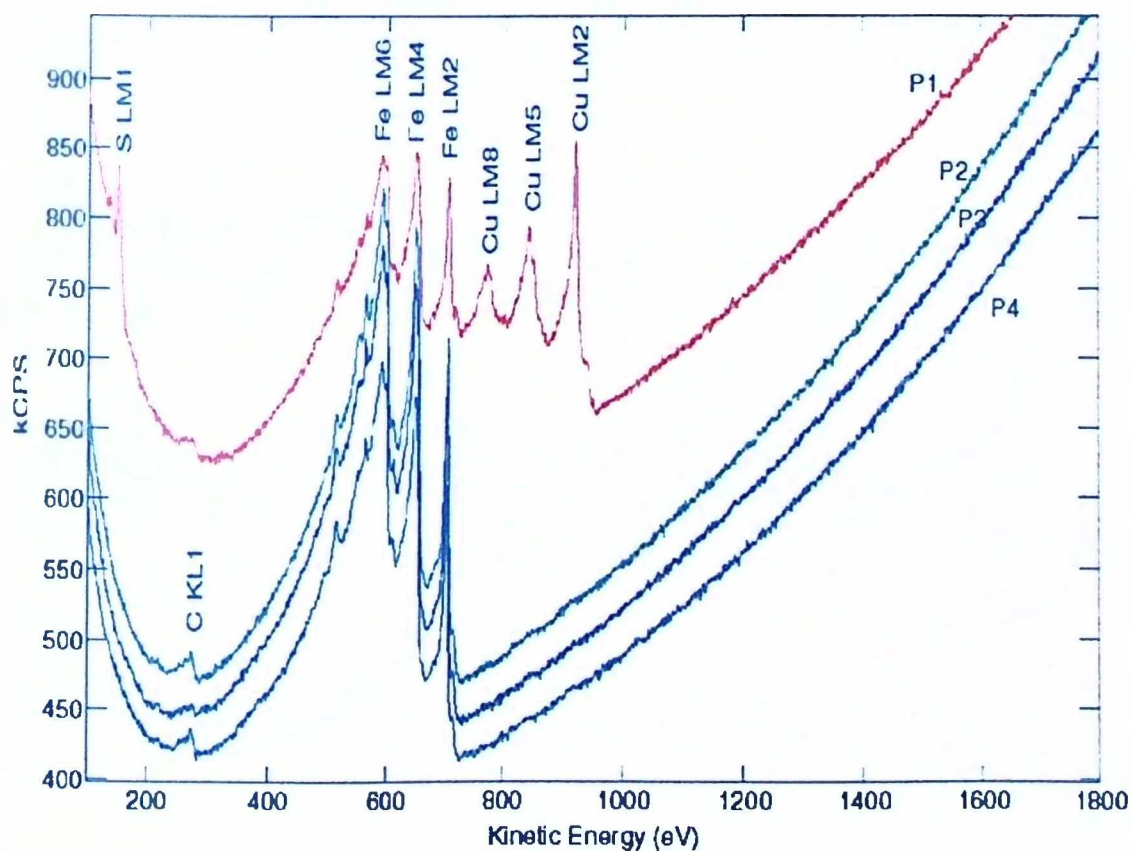
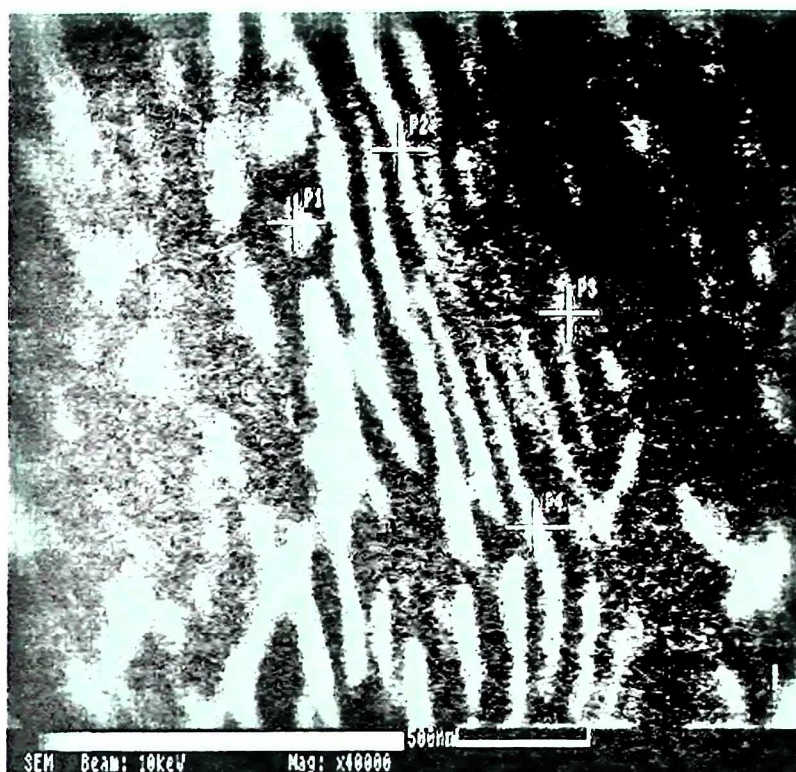
X- S

Slika 3.17. Obogaćivanje površine bakrom uzorka šarže V zagrijanog na 1100°C.



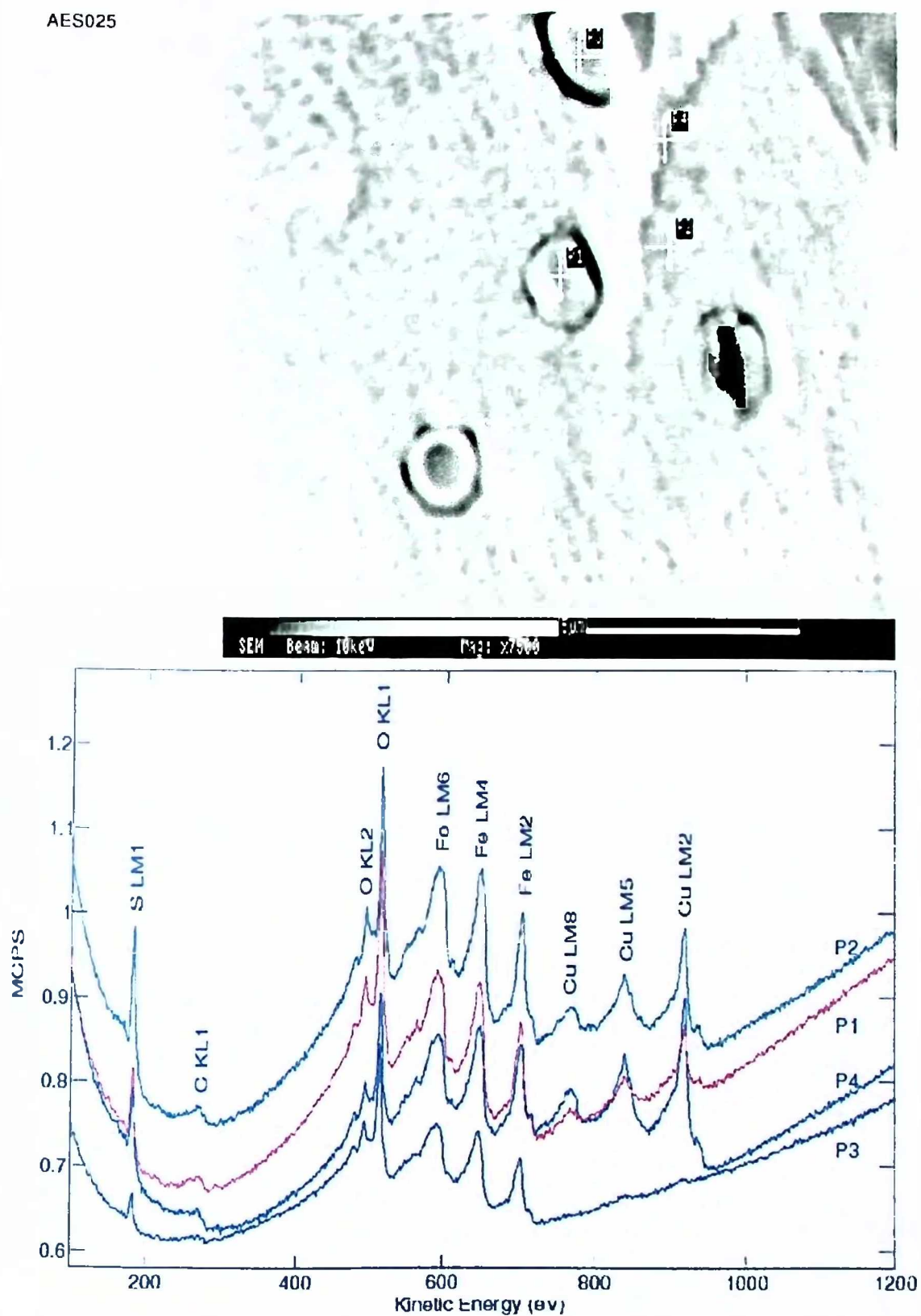


AES012



Slika 3.18. Energodisperzna analiza čestica po granicama zrna uzorka G (tabela 3.2.) zagrijavanog na 1100°C.

AES025



Slika 3.19. Energodisperzna analiza čestica po granicama zrna čelika *G* (tabela 3.2.) zagrijavanog na 1150°C.



### 3.2.7 KOMBINOVANI EFEKTI

Iz gornjih rezultata je vidljivo da je zagrijavanje na oko  $1100^{\circ}\text{C}$  uslov koji dovodi do kritičnog  $\text{Cu}$ -obogaćivanja a takođe i do kritične površinske krtosti čelika koji sadrže do  $0,6\%\text{Cu}$ . Pri većem sadržaju bakra kritično  $\text{Cu}$ -obogaćivanje i najveća površinska krtost se dostižu na višim temperaturama do oko  $1150^{\circ}\text{C}$ .

Ako se ima u vidu da je sklonost čelika ka površinskoj krtosti ispitivana metodom toplog savijanja, tj. pri izuzetno ostrim uslovima deformisanja koji dovode do obrazovanja interkristalnih pukotina na površini epruvete ukoliko iole postoji neko oslabljenje veze među kristalnim zrnima, onda za čelike koji sadrže manje od oko  $0,4\%\text{Cu}$ , ukoliko ne sadrže druge oligoelemente, ne bi trebalo očekivati pojavu površinskih pukotina pri toplom valjanju. Međutim, pri većim sadržajima bakra da li će se pri valjanju pojaviti pukotine na površini u velikoj mjeri zavisi od uslova konti livenja i temperature zagrijavanja gredica,

Prisustvo drugih oligoelemenata kao što su  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$  i dr. pojačava negativno djelovanje  $\text{Cu}$ , zavisno od njihove količine i temperature zagrijavanja. Njihovo kombinovano djelovanje često predstavlja kompleksnu interakciju. Bilo je dosta pokušaja da se kombinovano djelovanje ovih elemenata opiše  $\text{Cu}$ -ekvivalentom za koji su predlagani različiti obrasci navedeni u prvom poglavlju (tačka 1.4.). Pokazalo se da je zadatak mnogo komplikovaniji ako se želi uzeti u obzir pozitivan efekat  $\text{Ni}$  i  $\text{S}$  na smanjenje negativnog djelovanja  $\text{Cu}$  kao i dejstvo  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$  i  $\text{Cr}$  na okluziju  $\text{Cu}$ . Jedna od uprošćenih formula za  $\text{Cu}$ -ekvivalent koja se u novije vrijeme često navodi je oblika:

$$\text{Cu}_{\text{ekv}} = \text{Cu} + 10\text{Sn} - \text{Ni} - 2\text{S}, \quad (3.1)$$

Gdje hemijski simboli elemenata predstavljaju njihov sadržaj u čeliku u masenim procentima. Koeficijent 10 uz  $\text{Sn}$  uključuje skrivene efekte  $\text{As}$  i  $\text{Sb}$ .

Rezultati naših istraživanja pokazuju da ova uprošćena linearna relacija za  $\text{Cu}$ -ekvivalent ne daje pravu predstavu o kombinovanim efektima navedenih elemenata, kao što se vidi sa dijagrama, slika 3.20. [109]

Efekte povećanog sadržaja  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  i  $\text{S}$  kod čelika sa različitim sadržajem  $\text{Cu}$  na temperaturama toplog savijanja  $1000 - 1150^{\circ}\text{C}$  ilustruju dijagrami na slici 3.21, na kojima je dat intezitet pukotina u funkciji sadržaja  $\text{Cu}$  za sve ispitivane čelike, tabela 3.6. Sa slike 3.21 [109] se vidi da na  $1100^{\circ}\text{C}$  kalaj praktično ne izaziva povećanje inteziteta pukotina, međutim, na višim i nižim temperaturama njegov efekat je evidentan. Za ralik od kalaja, antimon znatno povećava intezitet pukotina na svim temperaturama, a naročito na kritičnoj temperaturi  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Ovo pokazuje da  $\text{Cu}$ -ekvivalent za čelik određenog sastava ne može da ima iste vrijednosti na različitim temperaturama. Na osnovu podataka sa slike 3.21. statistička analiza je pokazala da se kombinovani efekti  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  i  $\text{S}$  na sklonost čelika ka nastajanju površinskih pukotina na različitim temperaturama mogu opisati  $\text{Cu}$ -ekvivalentom oblika:

$$\text{Cu}_{\text{ekv}} = \text{Cu} + f\text{Sn} + 10\text{Sb} - \text{Ni} - 2\text{S} \quad (3.2)$$



Gdje faktor  $f$  uzima u obzir uticaj temperature:  $f = 1 + \Delta T$  gdje je  $\Delta T$  odstupanje temperature od kritične  $1100^\circ\text{C}$ .

Da navedeni Cu-ekvivalent relativno dobro opisuje kombinovane efekte oligoelemenata pokazuju podaci na dijagramima, slika 3.22. [109]

Tabela 3.6. Podaci o sadržaju oligoelemenata za određivanje Cu-ekvivalenta

Čelik	Cu, %	Sn, %	Sb, %	Ni, %	S, %
A	24	.021	.003	.10	.025
B	.45	.020	.002	.10	.026
C	.51	.023	.004	.09	.025
D	.81	.020	.002	.10	.025
E	1.10	.022	.002	.08	.022
G	.44	.098	.003	.10	.019
H	.61	.082	.004	.10	.029
I	.56	.042	.006	.10	.026
J	.56	.072	.042	.10	.027
K	.62	.042	.027	.11	.032
V	.47	.025		.14	.051

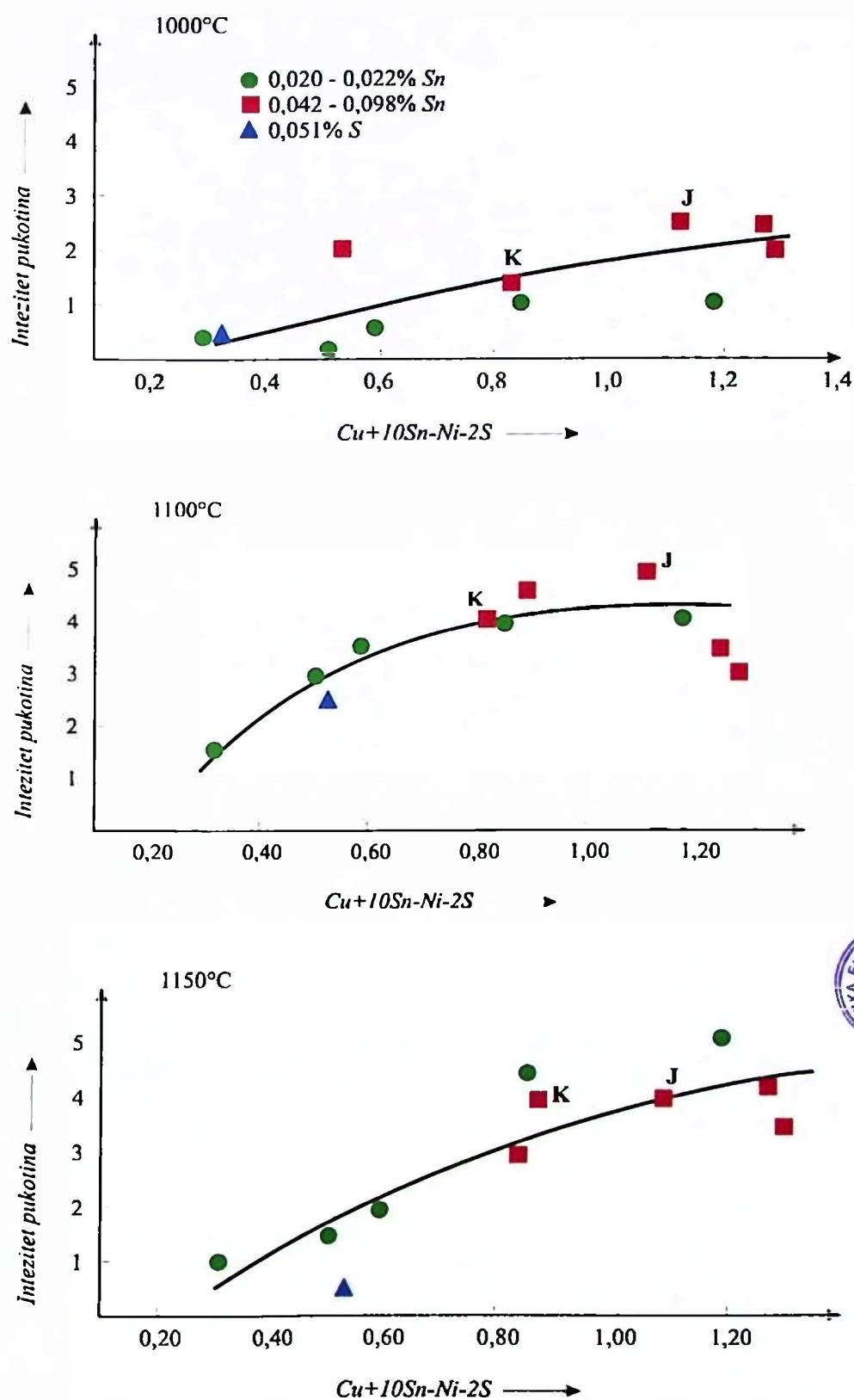
Tabela 3.6a. Određivanje Cu-ekvivalenta  $Cu_{ekv} = Cu + fSn + 10Sb - Ni - 2S$ ,  
 $f = 1 + \Delta T$

Uzorak	$1000^\circ\text{C}$	$1100^\circ\text{C}$	$1150^\circ\text{C}$	$Cu_{ekv}$
A	0,36	0,15	0,26	0,30
B	0,55	0,35	0,45	0,50
C	0,64	0,43	0,54	0,59
D	0,91	0,71	0,81	0,86
E	1,23	1,01	1,12	1,19
G	1,39	0,43	0,92	1,29
H	1,41	0,59	1,00	1,26
I	0,90	0,48	0,69	0,83
J	1,63	0,91	1,27	1,13
K	1,21	0,79	0,98	0,88
V				0,53

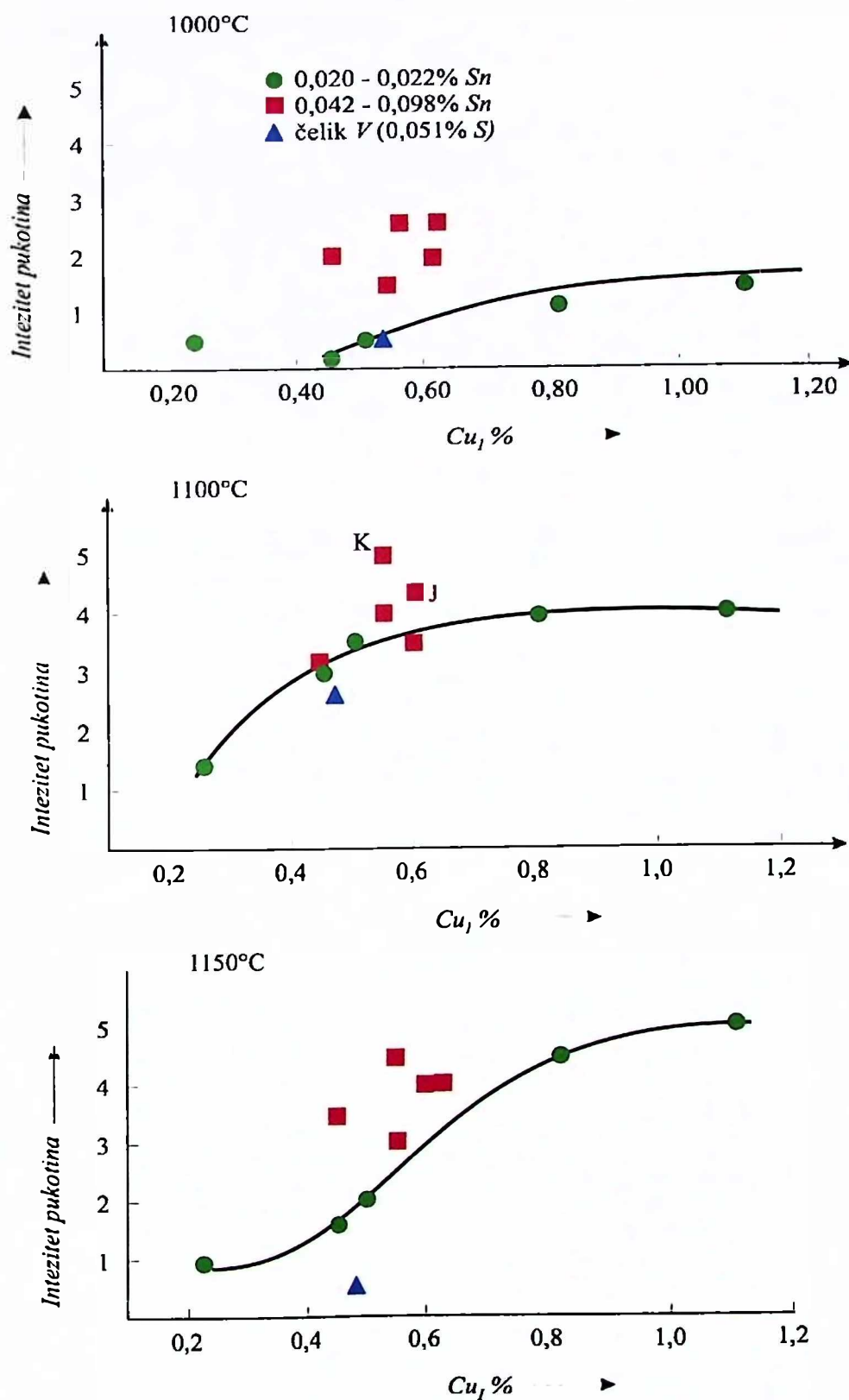


Tabela 3.6b. Intezitet ispucalosti površine

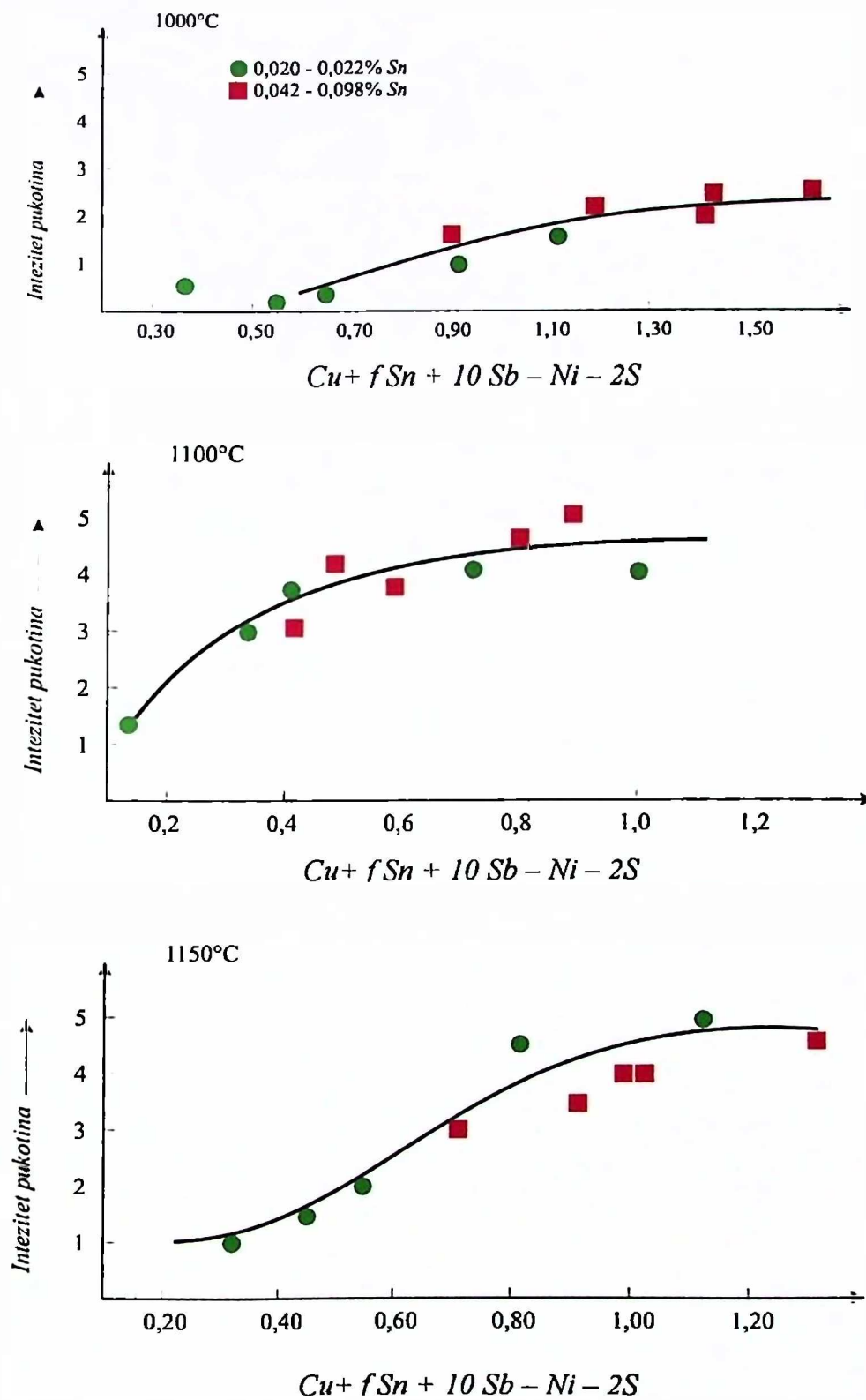
<i>Uzorak</i>	<i>%Cu</i>	<i>1000°C</i>	<i>1100°C</i>	<i>1150°C</i>
<i>A</i>	0,24	0,5	1,5	1,0
<i>B</i>	0,45	0	3,0	1,5
<i>C</i>	0,51	0,5	3,5	2,0
<i>D</i>	0,81	1,0	4,0	4,5
<i>E</i>	1,11	1,5	4,0	5,0
<i>G</i>	0,44	2,0	3,0	3,5
<i>H</i>	0,61	2,5	3,5	4,0
<i>I</i>	0,56	1,5	4,0	3,0
<i>J</i>	0,56	2,5	5,0	4,5
<i>K</i>	0,62	2,0	4,5	4,0
<i>V</i>	0,47	0,5	2,5	0,5



Slika 3.20. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija  $Cu$ -ekvivalenta određenog prema jednačini (3.1.) i tabele 3.6.



Slika 3.21. intezitet površinskih pukotina kao funkcija sadržaja  $Cu$ , tabela 3.6.



Slika 3.22. Intezitet površinskih pukotina kao funkcija Cu-ekvivalenta određenog prema jednačini (3.2.) i tabele 3.6.





### 3.2.8 UTICAJ VLAŽNOSTI ATMOSFERE U PEĆI

Svi naprijed analizirani rezultati odnose na uzorke eksperimentalnih čelika koji su zagrijavani u elektrootpornoj peći koja nije bila posebno dihtovana, pa je atmosfera bio vazduh uobičajene vlažnosti

Jedna serija uzoraka je zagrijavana u istoj peći kada je bila dihtovana tako da za vrijeme zagrijavanja nije bilo dodatnog ulaska vazduha, a u peći je bio samo onaj vazduh koji je prostor peći ispunjavao za vrijeme ulaganja epruveta. Atmosfera u peći je bila slabooksidaciona zbog nedovoljne količine kiseonika, pa se na površini epruveta obrazovala kovarine zanemarljive debljine. Na testu toplog savijanja epruvete svih ispitivanih čelika zagrijavanih na  $900 - 1250^{\circ}\text{C}$  izdržale su deformaciju savijanjem za  $90^{\circ}$  bez pojave pukotina i neravnina na površini. Ovi su rezultati jasno pokazali da u slabooksidacionoj atmosferi ne dolazi do *Cu*-obogaćivanja zbog neznatne brzine oksidacije površine, pa ni do pojave površinske krtosti.

Serijski uzorci čelika *A*, *B* i *G*, tabela 3.7, zagrijavana je takođe u nedihtovanoj peći, tj. u vazduhu ali sa stalnim uvođenjem vodene pare, koja je dobijana ključanjem vode u posudi izvan peći. Povećana vlažnost vazduha u peći je izazvala vrlo jaku oksidaciju površine, naročito na visokim temperaturama i negativno uticala na plastičnost površinskog sloja ispitivanih čelika.

Tabela 3.7. Sadržaj bakra i kalaja u čelicima koji su zagrijavani u vlažnom vazduhu.

Oznaka čelika	Sadržaj <i>Cu</i> , %	Sadržaj <i>Sn</i> , %
<i>A</i>	0,24	0,020
<i>B</i>	0,45	0,020
<i>G</i>	0,44	0,098

Na slici 3.23 prikazana je promjena inteziteta pukotina u funkciji temperature čelika *B* zagrijavanog u suvom (*a*) i vlažnom vazduhu (*b*). Sa dijagrama se vidi da je pod uticajem povećane vlažnosti vazduha došlo do izrazitog povećanja površinske krtosti, povišenja kritične temperature i proširenja oblasti krtosti prema višim temperaturama. Sličan efekat povećane vlažnosti vazduha se ispoljio i kod čelika *G*, slika 3.24, koji je pored povećanog sadržaja bakra, sadržao i relativno visok procenat kalaja. Kod ovog čelika je intezitet pukotina bio izrazito visoka na  $1100$  i  $1150^{\circ}\text{C}$ , a povećan je i na  $1200^{\circ}\text{C}$  u odnosu na uzorke zagrijavane u vazduhu normalne vlažnosti.

Pri zagrijavanju u vlažnom vazduhu efekat kalaja na povećanje površinske krtosti je došao mnogo jače do izražaja, nego pri zagrijavanju u običnom vazduhu, što se jasno vidi ako se uporede podaci sa slike 3.25 i 3.26.

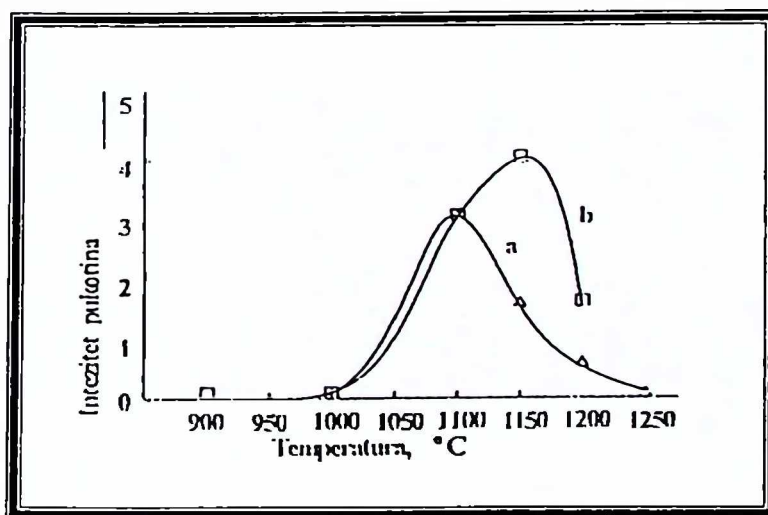
Vodena para u atmosferi peći izrazito pojačava negativno djelovanje kako samog *Cu*, tako i kombinovano djelovanje *Cu* i *Sn*. Na slici 3.27 prikazani su rezultati ispitivanja obogaćivanja površinskog sloja čelika *G* zagrijavanog 3h na



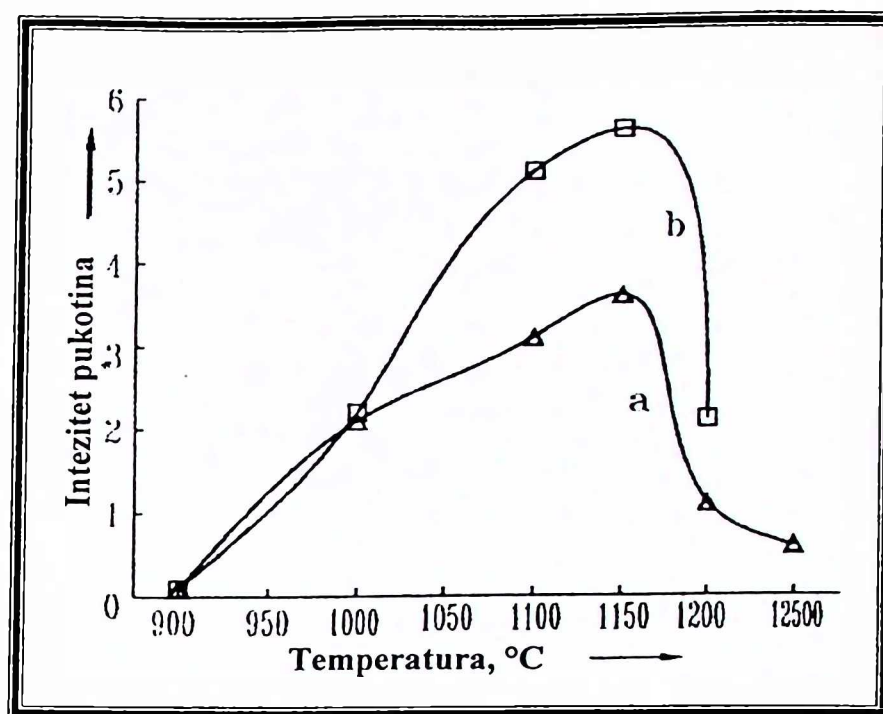
1150°C u vazduhu sa vodenom parom. Sa slike se vidi da je došlo do intezivnog nakupljanja bakra i kalaja na površini ispod kovarine. Primjećuje se i nakupljanje arsena naravno slabog inteziteta jer je njegov sadržaj u čeliku bio mnogo niži od kalaja (tabela 3.2). Pri zagrijavanju ovog čelika u vazduhu normalne vlažnosti obogaćivanje površinskog sloja bakrom i kalajem je bilo znatno slabijeg inteziteta, a obogaćivanje arsenom nije otkriveno, slika 3.28.

Vodena para u atmosferi peći jako ubrzava oksidaciju površine naročito na visokim temperaturama 1150 i 1200°C; na epruvetama se obrazovala kovarina skoro dvostruko veće debljine u odnosu na onu pri zagrijavanju u vazduhu normalne vlažnosti. To je vjerovatno jedan od razloga intezivnog nakupljanja bakra i kalaja na površini ispod kovarine, što je imalo za posljedicu povećanje površinske krtosti. Osim toga, izgleda da vodena para otežava okluziju čestica bakrom bogate faze u kovarinu i time doprinosi njegovom intenzivnijem nakupljanju na međufaznoj granici metal/kovarina u oblasti visokih temperatura 1100 – 1200°C.

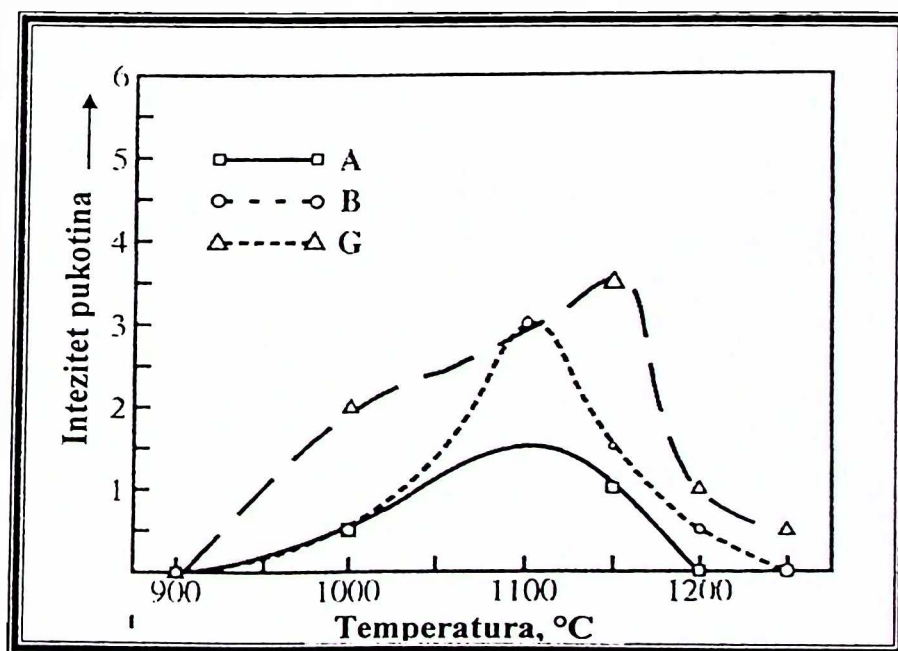
Što se tiče kalaja izgleda da se njegov štetni uticaj superponira sa uticajem vodene pare u atmosferi peći. U atmosferi povećane vlažnosti prisutni kalaj može da uspori odilaženje bakra iz obogaćenog sloja iz dva razloga. S jedne strane, smanjenom brzinom okluzije čestica faze bogate bakrom u kovarinu pod uticajem vodene pare, a sa druge strane usporenijom difuzijom bakra usljed negativnog djelovanja kalaja na pokretljivost Cu-atoma.



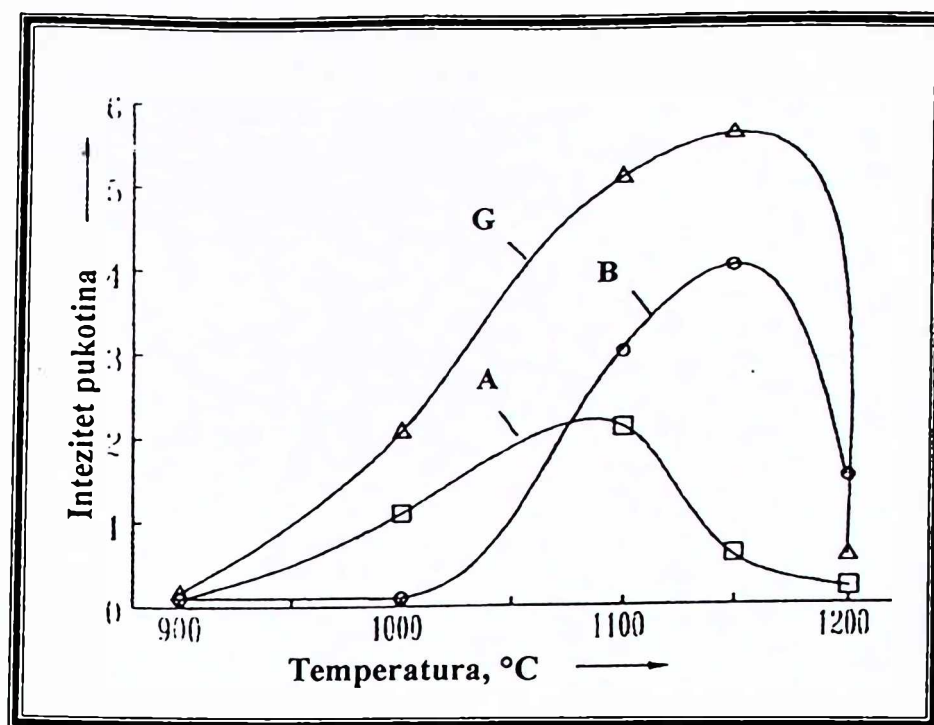
Slika 3.23. Uticaj vlažnosti atmosfere pri zagrijavanju čelika B na površinsku krtost (B): a) vazduh normalne vlažnosti, b) vazduh sa vodenom parom. [48]



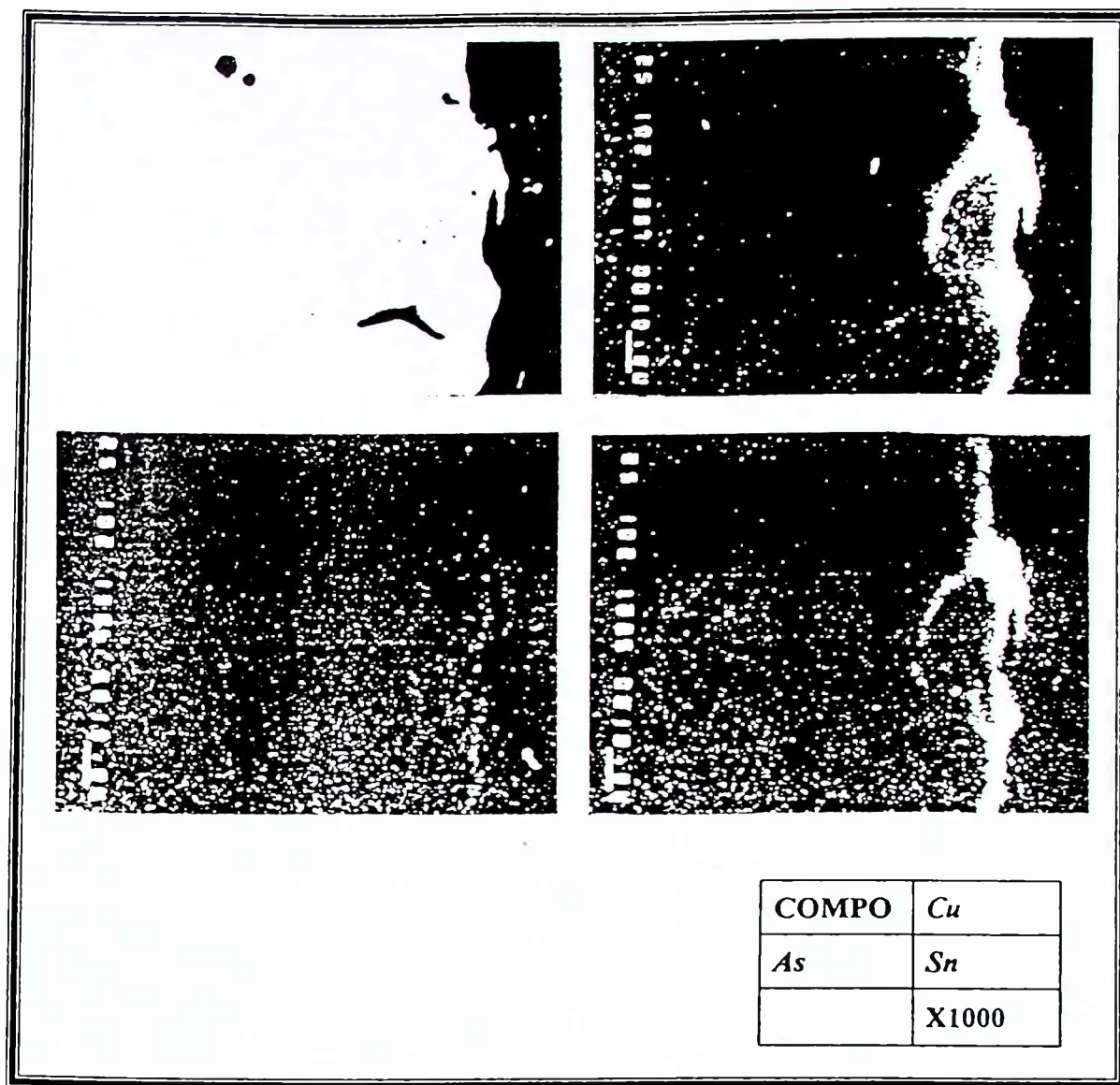
Slika 3.24. Uticaj vlažnosti atmosfere pri zagrijavanju čelika *G* na površinsku krtost: a) vazduh normalne vlažnosti, b) vazduh sa vodenom parom.



Slika 3.25. Intezitet pukotina kao funkcija temperature čelika *A*, *B* i *G* zagrijavanih u vazduhu normalne vlažnosti.

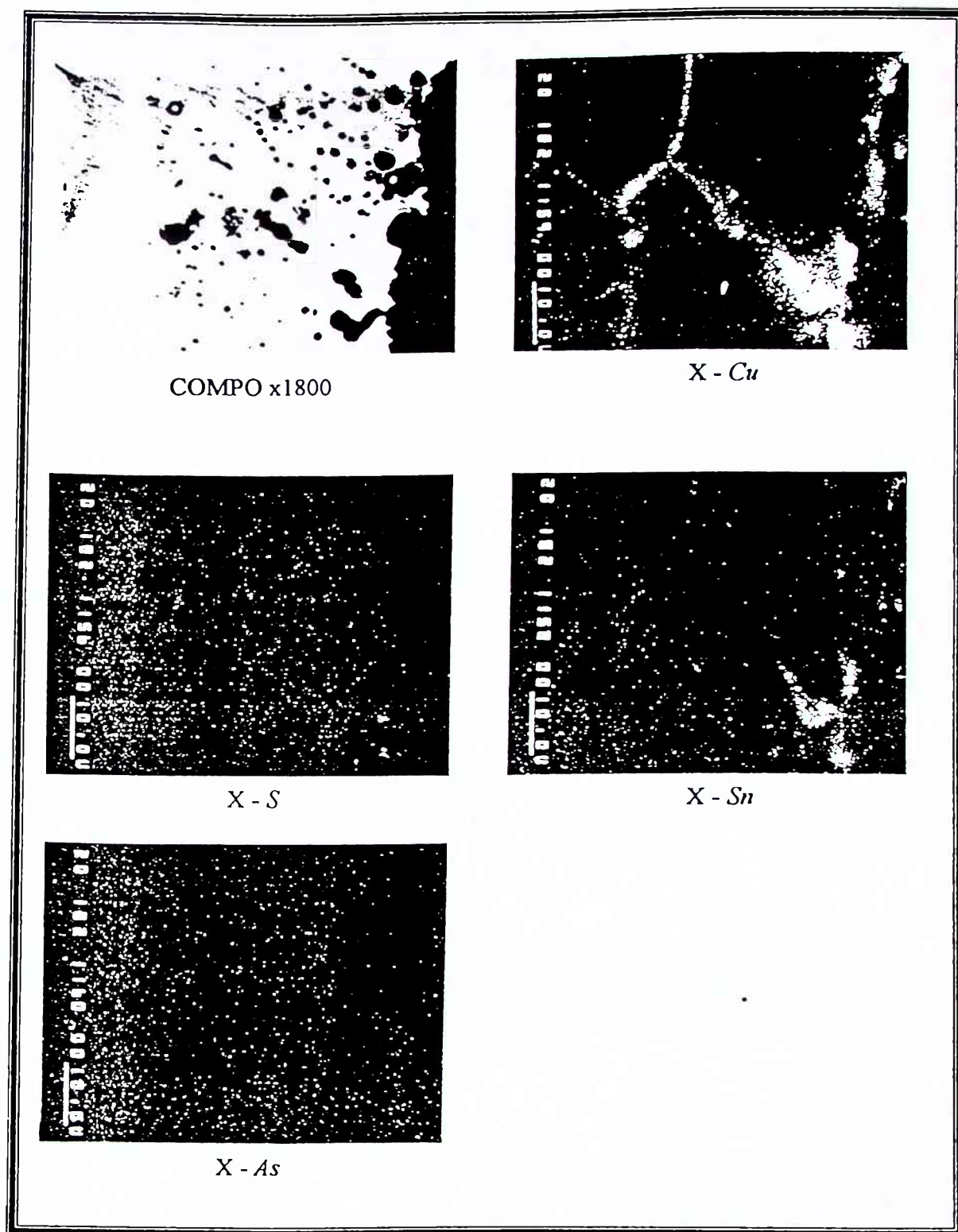


Slika 3.26. Intezitet pukotina kao funkcija temperature čelika A, B i G pri zagrijavanju u vazduhu sa vodenom parom.



Slika 3.27. Visoka koncentracija bakra i kalaja na površini ispod oksidne kore kod čelika *G* zagrijavanog 3h na 1150°C u vlažnom vazduhu.





Slika 3.28. Obogaćivanje površinskog sloja bakrom i kalajem čelika G pri zagrijavanju 3h na 1150°C u vazduhu normalne vlažnosti.



## 4.0 UTICAJ OLIGOELEMENTATA NA PLASTIČNOST PRI TOPLOM UVIJANJU

### 4.1 EKSPERIMENT

Plastičnost čelika proizvedenih u laboratoriji (tabela 3.2) ispitivana je metodom toplog uvijanja na SETERAM torzionoj mašini - plastomjeru. Uzorci za ispitivanje su uzeti od toplovanih šipki prečnika  $12\text{mm}$ , od kojih su mehaničkom obradom urađene epruvete prečnika  $6\text{mm}$  i mjerne dužinu  $50\text{mm}$ . Poslije mehaničke obrade po tri epruvete od svakog ispitivanog čelika žarene su u elektrootpornoj peći  $3\text{h}$  na temperaturama od  $900 - 1250^{\circ}\text{C}$  a zatim hladene na vazduhu. Cilj žarenja je bio da se ostvari obogaćivanje oligoelementima površinskog sloja i granica austenitnih zrna i ispita da li nakupljanje  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$  i  $\text{Sb}$  na površini ispod kovarine ima efekta na deformabilnost pri toplom uvijanju. Druga grupa epruveta čelika  $E$ ,  $H$  i  $K$  ispitivana je u toplovaljanom stanju, bez prethodnog žarenja.

Pri ispitivanju toplim uvijanjem sve epruvete su zagrijavane brzinom  $1^{\circ}\text{C/s}$  do temperature ispitivanja ( $900 - 1250^{\circ}\text{C}$ ) i držane na temperaturi zagrijavanja 15 minuta. Epruvete su zatim deformisane uvijanjem kontinuiranom brzinom deformacije  $1,0\text{ s}^{-1}$  do preloma. Kao pokazatelj plastičnosti korišćen je broj uvijanja do loma.

### 4.2 REZULTATI I DISKUSIJA

#### 4.2.1 UTICAJ SADRŽAJA BAKRA

Na slici 4.1 prikazana je promjena broja uvijanja do loma u zavisnosti od temperature čelika  $A - E$  koji su sadržali različitu količinu bakra (tabela 3.2). Sa slike se vidi da se kod svih ispitivanih čelika plastičnost povećava sa rastom temperature, posebno u oblasti visokih temperatura ( $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ ). Pri tome se jasno uočava razlika u plastičnosti čelika  $A$ ,  $B$  i  $C$ , sa nižim sadržajem bakra i čelika  $D$  i  $E$  sa visokim procentom bakra. Kod prvih se plastičnost mnogo brže povećava sa rastom temperature, nego kod drugih. Razlika u broju uvijanja do loma između ove dvije grupe čelika se takođe povećava i najveća je na  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Rezultati ispitivanja pokazuju da legiranje čelika bakrom u početku povoljno djeluje na plastičnost do oko  $0,60\%\text{Cu}$ , a dalje povećanje sadržaja bakra ima negativno dejstvo koje se pojačava sa rastom temperature. Poznato je da čelici sa sadržajem bakra do oko  $0,6\%$  nijesu skloni pregrijavanju za razliku od čelika sa procentom  $\text{Cu}$  iznad  $0,60$  do  $2,0\%$ . Prema tome, prekomjerni rast zrna kod čelika sa visokim sadržajem bakra ( $0,81$  i  $1,1\%$ ) može da bude razlog njihove niže plastičnosti na visokim temperaturama.



#### 4.2.2 UTICAJ SADRŽAJA KALAJA I ANTIMONA

Povećanje sadržaja kalaja u čeliku se posebno negativno odražava na plastičnost kao što pokazuju podaci na slikama 4.2. i 4.3. na kojima je prikazana promjena broja uvijanja do loma kao funkcija temperature, uporedo za čelike *A* i *F* odnosno *B* i *G*, koji su sadržali približno istu količinu bakra, a različitu količinu kalaja. Kod uzoraka čelika *F* i *G* sa visokim sadržajem kalaja (0.105 i 0.098%Sn), broj uvijanja do loma je znatno manji nego kod čelika *A* i *B* sa niskim sadržajem kalaja. Razlika u broju uvijanja do loma se sa rastom temperature povećava i najveća je na 1200°C.

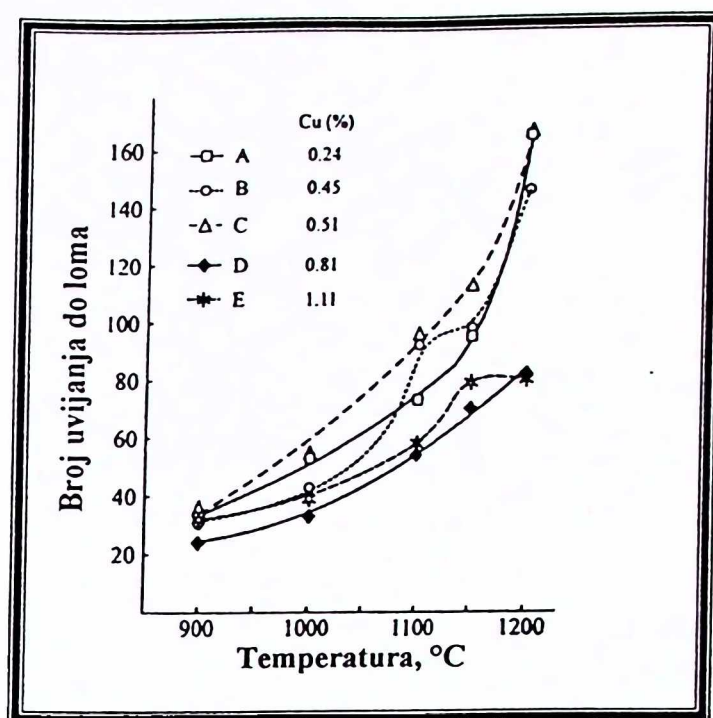
Posebno je interesantno da je čelik *F* sa niskim sadržajem bakra (0.18%) i visokim sadržajem kalaja (0.105%), koji nije ispoljio pojavu površinske krtosti pri ispitivanju toplim savijanjem, imao mnogo nižu plastičnost u intervalu 1000 – 1200°C nego čelik *A* sa niskim sadržajem *Cu* i *Sn*, slika 4.2. Sniženje plastičnosti pod uticajem kalaja na svim temperaturama ispitivanja je evidentno i kod čelika *G* u odnosu na čelik *B*, slika 4.3. Oba ova čelika su sadržala jednaku količinu bakra, ali je čelik *G* sadržao skoro petostruko više kalaja.

Na slici 4.4 prikazana je promjena broja uvijanja do loma kao funkcija sadržaja bakra pri uvijanju na 1100 i 1200°C. U oba dijagrama gornja kriva se odnosi na čelike sa niskim sadržajem kalaja (čelici *A* – *E*), a donja kriva pokazuje broj uvijanja do loma kod čelika *F*, *G*, *H* i *J* sa povećanim sadržajem kalaja (0.072 – 0.105 %). Sa slike se vidi da kalaj utiče veoma jako na smanjenje plastičnosti. Pri tome, pod uticajem povećanog sadržaja kalaja negativan efekat bakra se ispoljava pri sadržaju znatno ispod 0.60%.

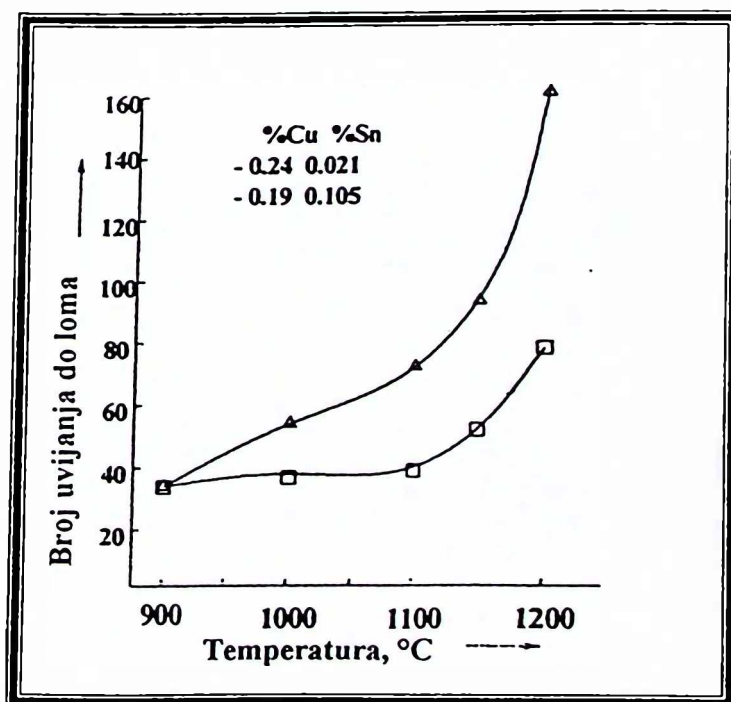
Za kalaj je nađeno da je jako sklon tzv. ravnotežnoj segregaciji po granicama zrna i po slobodnoj površini metala. Rezultati ispitivanja su pokazali da je kalaj pri očvršćavanju konti livenih gredica jako sklon osnovnoj segregaciji (slike 2.9. i 2.15. a u određenoj mjeri i zonskoj segregaciji (slika 2.13.). Takođe, ispitivanjem primarne strukture livenog čelika pomoću mikrosonde otkrivena je izvjesna dendritska segregacija kalaja. Na osnovu toga se može pretpostaviti da je negativan uticaj kalaja na plastičnost posljedica različitog oblika njegove segregacije.

#### 4.2.3 UTICAJ OBOGAĆIVANJA POVRŠINE OLIGOELEMENTIMA

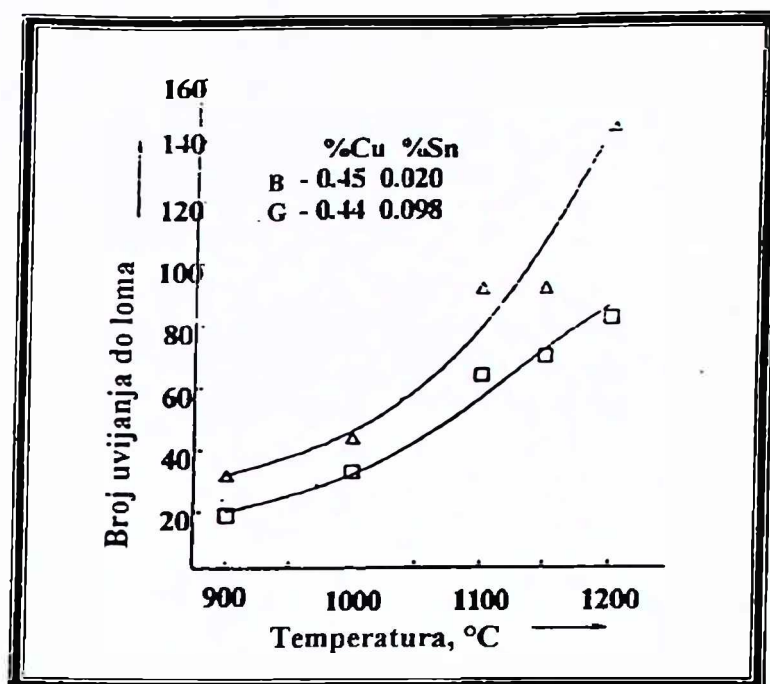
Rezultati ispitivanja su pokazali da obogaćivanje površinskog sloja bakrom, odnosno bakrom i kalajem ili bakrom, kalajem i antimonom nema neki veći uticaj na deformabilnost pri toplom uvijanju. Na slici 4.5 je prikazana promjena broja uvijanja do loma u funkciji temperature kod čelika *E*, *H* i *K* uporedo za uzorke koji su žareni prije ispitivanja i nežarene uzorke. Sa slike se vidi da žarenje prije testa toplog uvijanja skoro da nije imalo efekta na broj uvijanja do loma, izuzev kod čelika *E* na visokim temperaturama 1150 i 1200°C.



Slika 4.1. Broj uvijanja do loma čelika A – E kao funkciji temperature.

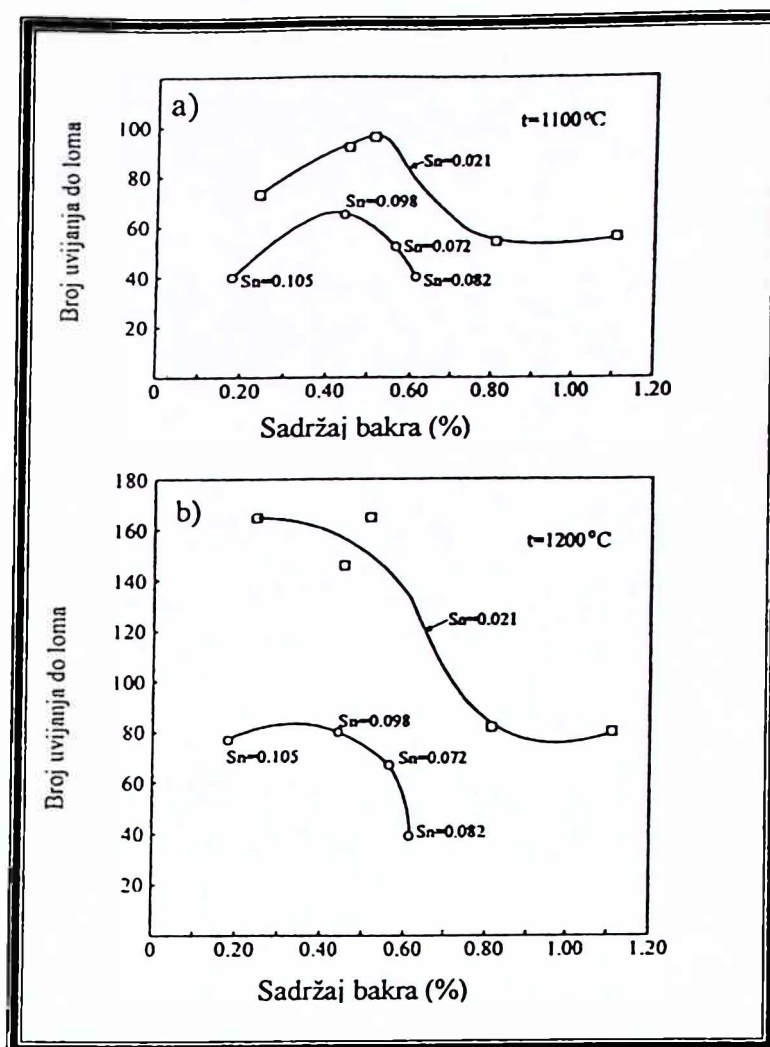


Slika 4.2. Broj uvijanja do loma kao funkcija temperature čelika A i F.

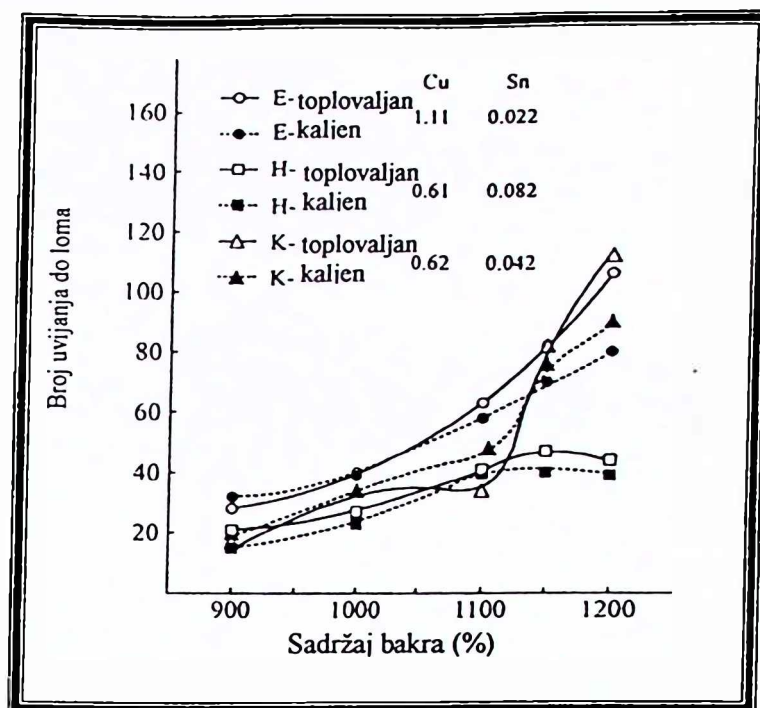


Slika 4.3. Broj uvijanja do loma kao funkcija temperature čelika B i G.





Slika 4.4. Broj uvijanja do loma kao funkcija sadržaja bakra pri ispitivanju na  $1100^{\circ}\text{C}$  i  $1200^{\circ}\text{C}$ : gornje krive čelici A-E, donje krive čelici F, G, H i J.



Slika 4.5. Broj uvijanja do loma kao funkcija temperature čelika *E*, *H* i *K* ;  
Podaci dati uporedo za žarene i nežarene uzorke.



## 5.0. ZAKLJUČCI

Na osnovu izučavanja brojnih literaturnih izvora i intenzivnog eksperimentalnog ispitivanja efekata bakra, kalaja i antimona, a takođe i sumpora na sklonost niskougljeničnog čelika ka površinskoj krtosti u toplom stanju, pucanju vrha i cijepanju valjanog komada i na deformabilnost pri toplom uvijanju, čiji su rezultati saopšteni u ovom radu, mogu se dati sljedeći zaključci:

1. Površinska krtost čelika koja se ispoljava u pojavi velikog broja sitnih poprečnih pukotina u toku toplog valjanja, a često i u procesu kontinuiranog livenja, rezultat je obogaćivanja površinskog sloja oligoelementima kao što su *Cu*, *Sn*, *Sb* i drugi. U tome bakar ima vodeću ulogu, a kalaj i arsen pojačavaju negativne efekte bakra.
2. Osnovni preduslov za pojavu površinske krtosti je *Cu*-obogaćivanje površinskog sloja i granica austenitnih zrna, koje nastaje kao rezultat selektivne oksidacije željeza na površini čelika. Bakar, plemenitiji element od željeza, ostaje neoksidiran i nakuplja se na granici metal/kovarina, gdje se formira tanki površinski sloj sa visokim sadržajem ovog elementa. Kada u obogaćenom sloju koncentracija bakra premaši granicu rastvorljivosti u austenitu, formira se bakrom bogata faza koja je na peritektičkoj ( $1094^{\circ}\text{C}$ ) i višim temperaturama u tečnom stanju. Tečna faza penetrira duž granica austenitnih zrna, slabi vezu među njima, i pod uticajem zateznih naprezanja, nastaju interkristalne pukotine na površini čelika.
3. Temperatura zagrijavanja ima veliki uticaj na površinsku krtost čelika uzrokovanu povećanim sadržajem bakra i drugih oligoelemenata. Sa rastom temperature iznad  $900^{\circ}\text{C}$  krtost površine se povećava, dostiže maksimum na oko  $1100 - 1150^{\circ}\text{C}$ , a sa daljim rastom temperature smanjuje se i na  $1200 - 1250^{\circ}\text{C}$  iščezava. Rezultati ispitivanja su pokazali da se na analogan način sa temperaturom mijenja i intezitet *Cu*-obogaćivanja površinskog sloja i granica austenitnih zrna.
4. Na određenoj temperaturi intezitet *Cu*-obogaćivanja je rezultat odnosa brzine pridolaženja *Cu* na granicu metal/kovarina (koja zavisi od brzine oksidacije) i brzine odlaženja *Cu* iz obogaćenog sloja difuzijom u unutrašnjost austenitnih zrna i okluzijom u kovarinu. Na osnovu rezultata ispitivanja se može zaključiti da na temperaturama nižim od kritične preovladava brzina pridolaženja bakra usljed selektivne oksidacije, a na višim temperaturama procesi odlaženja bakra iz obogaćenog sloja (difuzija i okluzija) i to tim više što je viša temperatura.



5. Sa povećavanjem vremena zagrijavanja na visokim temperaturama ( $1150^{\circ}\text{C}$  i višim) smanjuje se površinska krtost odnosno *Cu*-obogaćivanje usljed smanjenja brzine oksidacije do kojeg dolazi sa rastom debljine kovarine.
6. Sklonost čelika ka obrazovanju površinskih pukotina se povećava sa rastom sadržaja *Cu* do oko 0,60%, pri čemu se maksimalna krtost javlja na oko  $1100^{\circ}\text{C}$ . Dalje povećanje sadržaja *Cu* relativno malo pojačava površinsku krtost, uz istovremeno povišenje temperature maksimalne krtosti do  $1150^{\circ}\text{C}$ .
7. Povećan sadržaj *Sn* u čeliku pojačava negativno djelovanje *Cu* na pojavu i intezitet površinske krtosti, povišuje kritičnu temperaturu i proširuje temperaturnu oblast intezivnog obrazovanja pukotina kako prema višim, tako i prema nižim temperaturama u odnosu na kritičnu temperaturu. Kalaj se pri oksidaciji površine nakuplja ispod kovarine i legira nastalu bakrom bogatu fazu, snižava joj temperaturu topljenja i usporava procese odlaganja bakra iz obogaćenog sloja (difuzija u austenit i okluziju u kovarinu).
8. Povećan sadržaj *Sb*, slično kalaju pojačava efekte *Cu* i *Sn* na površinsku krtost, nakuplja se u graničnom sloju ispod kovarine, legira nastalu tečnu fazu i utiče negativno na procese odlaganja *Cu* iz obogaćenog sloja.
9. Pri većem sadržaju sumpora u čeliku smanjuje se efekat *Cu* na površinsku krtost, što je vjerovatno rezultat uticaja sumpora na unutrašnju oksidaciju, a time i na okluziju čestica bakrom bogate faze u kovarinu. Međutim, velika segregaciona aktivnost ovog elementa za vrijeme procesa očvršćavanja kontinuirano livenih gredica kao i formiranje čestica bakar-sulfida po granicama austenitnih zrna, predstavljaju limitirajuće faktore za primjenu njegovog efekta na smanjenje površinske krtosti izazvane bakrom.
10. Povećanje vlažnosti atmosfere peći ubrzava oksidaciju površine i povećava intezitet *Cu*-obogaćivanja, a negativno utiče na okluziju čestica bakrom bogate faze u kovarinu. Ovi efekti doprinose povećanju površinske krtosti u toplom stanju.
11. Ispitivanja konti livenih gredica sa povećanim sadržajem *Cu* i *Sn* su pokazala da sklonost ka obrazovanju površinskih pukotina pri valjanju u velikoj mjeri zavisi od stanja primarne strukture. Kod gredica šarži koje su izvaljane bez pojave površinskih grešaka bila je šira sitnozrna zona, disperznija dendritska struktura i šira centralna zona, u odnosu na gredice šarži kod kojih su pri valjanju nastajale pukotine i intezivno formirale ljuske na površini valjanog komada. Ovo jasno pokazuje da



tehnološki parametri kontinuiranog livenja gredica (temperatura čelika u međuloncu, brzina livenja, intezitet sekundarnog hlađenja i dr.) koji imaju veliki uticaj na stanje primarne strukture, jako utiču i na sklonost čelika ka površinskoj krtosti u toplom stanju.

12. Povećan sadržaj *Cu* i *Sn* u čeliku, pri uslovima kontinuiranog livenja koji uzrokuju pojavu intezivnijih unutrašnjih grešaka i jače izražene osne segregacije sumpora, kalaja i drugih rezidualnih elemenata, doprinosi pojavi pucanja vrha i cijepanja valjanog komada u toku valjanja.
13. Povećan sadržaj *Cu* u čeliku do oko 0.60% ne utiče bitnije na deformabilnost pri toplom uvijanju. Međutim, dalje povećanje količine *Cu* smanjuje ovu deformabilnost posebno na visokim temperaturama 1100 – 1200°C.
14. Povećan sadržaj kalaja u čeliku uzrokuje veliko smanjenje deformabilnosti pri toplom uvijanju. Za razliku od *Sn*, negativan uticaj povećanog sadržaja *Sb* se nije ispoljio.



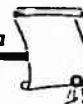


## LITERATURA:

1. Melford D.A., Journal of ISI 200, No 4 (1962) s. 290-299.
2. Gol'dštejn M. I, S, V, Gračev, J. G. Veksler, *Specil'nye stali*, "Metallurgija", Moskva (1985) s. 24-29.
3. Šuman H., *Metalografija* (prevod sa njemačkog), Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1961) s. 293-294.
4. Leslie W. C., *The Physical Metallurgy of steels*, McGraw-hill international book Co, London (1982).
5. Lovrič T., C. Rekar., Savjetovanje o oligoelementima, plinovima i nemetalnim uključcima, Zenica (1963).
6. Kodym M., A. Sarmenn, E. Kahler, D. Peterek, J. Bonernfeind, Stahl und Eisen, s. 19-22 (1985)
7. Moser A., A. Jällor, Stahl und Eisen (1985) s. 35-38.
8. Rodič J., ZEVB, 15 (1981) štev.2, s. 95-109.
9. Proc 2<sup>nd</sup>. European Electric Steel Congress, Florence, Septembre 1986.
10. Lovrič T., C. Rekar., *Analitično statistična študija oligoelementov v grodlju in jeklu*, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, (1965) s. I-IV.
11. Toshihiko Emi, Olle Wijk, "Residuals in steel products", (1996), ISTH PDT Conference proceedings, s. 3-7.
12. Willeke R., R. Ewers and H. W. Krenzevi, "Stahlshort als Rohstoff fur die Stohlerzeugung", Stahl und Eisen, vol. 114, No 4 (1994), s. 83-88.
13. Ewers, R., Einsatzstoff Stahlschrott, in: Elektrostahler/engung, K. H. Heinen Hrsg. Aufl., Verlag Stahlesen, Düsseldorf, (1997).
14. Binary Alloys Phase Diagrams Second Edition, ASM International, Vol. 1,(1958).
15. Hodremont E., *Specil' nye stali*, "Metallurgija", Moskva (1966), tom 2, s. 1049-1051,
16. Rodič J., "Vsebnost oligoelementov v specijalnih jeklih in njihov vptiv na lastnosti jekel v predelovi in uporabi, Ljubljana, ŽEVS 15 (1981), št. 2.
17. Vodopivec F., J. Rodič, M. Vuk, O. Kěmrrr, Metalurško posvetovanje, Portorož (1975).
18. Perović B., Đurović M., i saradnici, HK Željezara – Institut, (Elaborat) – "Utica j oligoelemenata na plastičnost čelika u toplom stanju", Nikšić, februar 2002.
19. Kojitani T., et al., J. Iron and Steel Institute, vol. 81 (1995), s. 185-190.
20. Suzuki H. G., ISIJ International, vol. 37 (1997), s. 250-254.
21. Ceconi R., et al. Traitement Thermique, vol. 244 (1991), s. 63-73.
22. Mizoguchi T., et al. European Patent Application 0 641 867 (1994).
23. Wolf M., Trasactions ISIJ, vol. 24, (1985), s 1055-1058.
24. Wolf M., Continuos Casting, vol. 9, Iron and Steel Society, Warrendale, PA (1997).
25. Burden H. G., et al. Solidification and Casting of Metals, the Metals Society, London, UK (1977), s. 279-286.
26. Jäger W., H. J. Grabke, R. Möller, Proced. Int. Conf. Portorož (1985).
27. Grabke H. J., Steel Reseach 57, No 4 (1986).



28. Moore J. J., Iron and Steel Making, Oktober (1980), s. 8-16.
29. Perović B., M. Đurović, R. Marković, J. Vučinić, D. Đurović, Zbornik radova kolokvijuma o livarstvu, Budva (1998).
30. Vodopivec F., *Kovine in zlitine*, Institut za kovinske materijale in tehnologije, Ljubljana (2002).
31. Dieter G. E., *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Co, London (1988).
32. Perović B., *Fizička metalurgija*, Univerzitet Crne Gore, Podgorica (1997).
33. Đurović M., Perović B., IV Savjetovanje o primjeni naučnih istraživanja i projektnih rješenja u metalurgiji, Zlatibor (1999).
34. Bužek Z., E. Mazancova, Z. Jonšta, K. Mazanec, Proc. "Metal 2000", 9<sup>th</sup> International Metallurgical Conference in Ostrava (2000).
35. Salter W. J. M., Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 207, No 12 (1969) s. 1619-1623.
36. Miinz B., ISI Japan international, vol. 39, No 9 (1999), s. 833-855.
37. Đurović M., B. Perović, K. Kovačević, A. Koprivica, M. Anđelić, Materials and Technology, Ljubljana (2002), vol. 36 s. 3-4.
38. Perović B., M. Đurović, K. Kovačević, A. Koprivica, R. Marković, Zbornik radova XXXIII Oktobarskog savetovanja, Bor (2001), s. 405-408.
39. Hawkins R. J., Ironmaking steelmaking 12 (1985), s. 286-287.
40. Ribond R. J., M. Bourge, Ironmaking steelmaking 12 (1985), s. 285-286.
41. Ameling D., K. Walden, Com. By Hamburger, Stahlwerke, Hamburg (1979).
42. Dancy T.E., P. R. Hastings, Proc. Continuous Casting, The Metals Society, London (1982), s. 15.1-15.14.
43. Schuepert C., Proc. Continuous Casting, The Metals Society, London (1982), s. 13.1-13.8.
44. Pocklington D.H., Discussion Meeting Tramp Element Removal, The Institute of Metals, London (1985).
45. Janke D., Ironmaking Steelmaking 12 (1985), s. 284-285.
46. Foster G. G., J. K. Galchrist, Metalurgia (Brit. I. Met., Manchester) (1995), s. 225-230.
47. Born K., Stahl Eisen 73 (1953), s. 1268-1280.
48. Đurović M., Perović B., Kovačević K., Koprivica A., Simpozijum deformacija i struktura metala i legura, 26 i 27 Juni 2002., Beograd.
49. Nisholson a., J. D. Murray, JISI 203 (1965), s. 1007-1018).
50. Coutsouradis d., V. Leroy, T. Greday, J. Leoomte – Beckres, Proc. "Copper in Steel", Incra, New York (1983), s. 7.1-7.24.
51. Kohsako Y., C. Oushi, Proc. "Copper in Steel", Incra, New York (1983), s. 10.1-10.9.
52. Committee for Removing Residual Elements from Steel Scrap; Fundamental Study on the Removing Residual Elements from Steel Scrap, ISIJ (1996), s. 3.
53. Sato S., Takeuchi M., Mizukami Y, Birat JP. La Revue de Metallurgie-CIT 1996: April: 473.
54. JRCM News, 1995, No 100 (February).
55. Iwase M, Tokinori K. Steel Research 1991: 62: 235.
56. Mori K. Same as reference [1]: 105.
57. Katayama H., *Ibid* : 101.



58. Brown, RB, Blosk FE. US Bureau of Mines, Report of Invest 1968: 7218.
59. Hara S., Same as reference [1]: 105.
60. Shinme K., Anezaki S. J., MMIJ 1995: 111: 49.
61. Yamashita T., Same as reference [1]: 115.
62. Nagata K., *Ibid* 125.
63. Nakamura T. *Ibid* 119.
64. Mori K., *Ibid* 19.
65. Ogawa K., Matsumoto H. CAMP-ISIJ 1996: 806.
66. Katayama H., Hirata H., Demoto Y., Same as reference [1]: 37.
67. Wolf M. M., Ironmaking and Steelmaking, vol. 12, No. 6, (1985), s. 299-301.
68. Rockrohr G., Stahl und Eisen 72, (1952) s. 118-122.
69. Buchholtz ., R. Pusch, Stahl und Eisen 73, (1953), s. 207-212.
70. Born K., Stahl und Eisen 73, (1953), s. 1268-1280.
71. Kosec L., F. Vodopivec, R. Tixier, Metaux Corrosion Industries, maj 1969. 525, 1 – 17.
72. Đurović M., B. Perović, M. Andelić, A. Koprivica, Proc. "Metal 2000", 9<sup>th</sup> International Metallurgical Conference in Ostrava (2000).
73. Nehl F., Stahl und Eisen, 58 (1938), s. 779-784.
74. Rekar C., R. Brifah, Rudarsko-metalurški zbornik, štev. 3 (1959), s. 227-258.
75. Torkar M., F. Vodopivec, J. Arh, ŽEZB štev. 4 (1979), s. 13.
76. Perović B., M. Đurović, K. Kovačević, A. Koprivica, R. Marković, Zbornik radova XXXIII Oktobarskog savetovanja, Bor (2001), s. 405-408.
77. Shewmon P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York (1963), s. 134.
78. Wolf M. M., Iron and Steel Making, april (2000), s. 58-60.
79. Seo S. J., K. Asokure, K. Shibata, ISI Japan International vol. 37, No 3 (1997), s. 210-219.
80. Silver J. P., Metals Technology, vol. 3, 10 (1976), s. 441.
81. Mazzonti M., C. Tamburelli, Metalurgija 9 (1970), 69-89.
82. Schoenewolf G., Blohom H., J. Gruebler, Richters, Neue Hütte 24 (1979), s. 462-466.
83. Wachter A., Weber F., Metalurgija 9 (1970), s. 141-154.
84. Fories F., Welbur R. W., Comm. By British Steel, Templeborough (1982).
85. Melford D. A., Journal of ISI, maj 1966., 204, 5, s. 495-496.
86. Pejčoch O., Neue Hütte 11 (1972), s. 690.
87. Fisher G. L., Journal of the Iron and steel Institute, 207, No. 7 (1969), s. 1010.
88. Bosley J. J., and R. J. Schmitt, "Electric Steelmaking Through the Year 2000 – An Update", 1989 Electric Furnace Conference Proceedings, 1989, s. 219-269.
89. Demukai N., Sugiura S., Ikeda M., and Fujita, Metallurgical Behavior of Tramp Elements in Steel, Camp ISIJ, vol. 1, 1988, s. 1169-1172.
90. El-warzi A. M., F. Hassani, S. Yue, Iron and Steelmaker, vol. 25, No. 1 (1998), s. 37-41.
91. Hannerz N. F., Transactions ISI Japan, vol. 25, No. 2, (1998), s. 149-158.
92. Mintz b., R. Abushosha, Materials Science and Tehnology, vol. 8, No. 2 (1992), s. 171-177.



93. Jonšta Z., A. Hernas, K. Mazanec, *Metallurgy and Foundry Engineering*, vol. 24, No. 4 (1998), s. 269-274.
94. Jonšta Z., Z. Búsek, K. Mazanec, *Hutnické listy*, vol. 54, No. 7/8 (1999), s. 38-40.
95. Pavliska J., Jonšta Z., K. Mazanec, *Acta Metallurgica*, vol. 5, No. 2 (1999), s. 146-152.
96. Pavliska J., Jonšta Z., K. Mazanec, *Proc. Metal 2000, Ostrava Tanager* (2000).
97. Houpert C., V. Lauteri, J. M. Jolivet, M. Gutmann, J. P. Birat, M. Jallon, M. Confente, *Révue de Métallurgie*, vol. 94, No. 11 (1997), s. 1369-1384.
98. Wolf M. M., *Trans. Iron Steel Institute, Japan*, 24, (1984), s. 351-358.
99. Pavlović P., I. Mamuzić, *Freiberger Forsch, H.B.* 193, VEB Grundstoffind, Leipzig 1977, s. 25-41.
100. Mazancova E., Z. Búsek, K. Mazanec, *Hutnické listy*, vol. 33, No. 2, (1998), s. 18-23.
101. Mazancova E., Z. Búsek, K. Mazanec, *Hutnické listy*, vol. 55, No. 2, (2000).
102. Schoenbaher G., *Techn. Rundschau*, 1970, No. 23, s. 3-7.
103. Assefpour – Dezfully M., K. M. Browne, *European Patent-Application* 0 726 112 (1996).
104. Rutes V.S., Guglin N. N., Evteev D. P., *Nepreryvna razlivka stali v stortye zagotovki*, "Metallurgija", Moskva (1974).
105. Perović B. i dr., "Optimizacija procesa očvršćavanja čelika pri konti livenju u cilju poboljšanja homogenosti, strukture i osobina proizvoda", *SIZ za nauku CG* (1987).
106. Palatnik L., Akhtryskym V., *Russian Met.* (1970) (1) s. 60-67.
107. "Concast" – Upustvo za rutinsku kontrolu konti livenih gredica, *Željezara Nikšić*.
108. Đurović M., Perović B., Koprivica A., *VI Savjetovanje – Primena naučnih istraživanja i projektnih rešenja u metalurgiji*, 12 – 13 jun, Arandelovac 2003.
109. Đurović M., Kovačević K., Anđelić M., Perović B., "The influence residuals on hot workability of plain – carbon steels", *3<sup>rd</sup> Macedonian Conference of Metallurgy, "Metallurgy 2000", Ohrid*, s. 57-63.



## PODACI POTREBNI ZA DIGITALIZACIJU DOKTORSKE DISERTACIJE

Ime i prezime autora: **Miraš Đurović**

Godina rođenja: **10.11.1949. godine**

E-mail: **kasago@t-com.me**

Organizaciona jedinica Univerziteta Crne Gore:  
**Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica**

Naslov doktorske disertacije:

**Uticajni faktori na pojavu površinskih pukotina pri toplom valjanju plemenito-ugljeničnih čelika sa povećanim sadržajem oligoelemenata**

Prevod naslova na engleski jezik:

**The influential factors surface cracking during hot rolling of plain carbon steels with an increased content of tramp elements**

Datum odbrane: **oktobar 2003. godine**

Signatura u Univerzitetskoj biblioteci<sup>1</sup>:

Naslov, sažeci, ključne riječi (priložiti dokument sa podacima potrebnim za unos doktorske disertacije u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore):

**Naslov** - Uticajni faktori na pojavu površinskih pukotina pri toplom valjanju plemenito-ugljeničnih čelika sa povećanim sadržajem oligoelemenata

**Sažeci** – Prezentovani rad je posvećen fizičko-metalurškom izučavanju uticaja rezidualnih elemenata kao što su Cu, Sn, Sb, S na površinsku krtost na toplom, plastičnost pri toplom uvijanju i na pojavu određenih defekata pri valjanju kontinuirano livenih gredica niskougljeničnih čelika. Određivana je sklonost ka površinskim pukotinama, deformabilnost i obogaćivanje sloja ispod kovarine i granica austenitnih zrna oligoelemenata za vrijeme zagrijavanja niskougljeničnih čelika sa povećanim sadržajem CU (0,18-1,11%), Sn (0.040%-0.105%), Sb (0.003%-0.042%) na osnovu ispitivanja toplim savijanjem, toplim uvijanjem i mikroanalize pomoću mikro sonde.

**Ključne riječi** – površinska krtost, Cu-obogaćivanjem, površinski sloj, ugljenični čelici, reziduali, oligoelementi, deformabilnost, ispitivanje savijanjem, ispitivanje uvijanjem

Izjava o korišćenju (priložiti potpisanu izjavu): Saglasan sam da se moja doktorska disertacija digitalizuje.

---

<sup>1</sup> Podatak o signaturi (lokaciji) može ispuniti biblioteka organizacione jedinice/Univerzitetska biblioteka



Napomena:

## **PODACI POTREBNI ZA UNOS DOKTORSKE DISERTACIJE U DIGITALNI ARHIV UNIVERZITETA CRNE GORE**

Prevod naslova disertacije na engleski jezik:

**The influential factors surface cracking during hot rolling of plain carbon steels with an increased content of tramp elements**

Mentor i članovi komisija (za ocjenu i odbranu):

Prof. dr Boško Perović, red.prof u penziji, Metalurško tehnološki fakultet, Podgorica, mentor i član komisije

Prof. dr Jakob Lamut, red. prof. FNT, Ljubljana, predsjednik komisije

Prof. dr Stevo Trajkov, red.prof. Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje, član komisije

Prof. dr Branko Radulović, red.prof. Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, član komisije

Prof. dr Žarko Blečić, red. prof. Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, član komisije

Sažetak<sup>2</sup>:

Prezentovani rad je posvećen fizičko-metalurškom izučavanju uticaja rezidualnih elemenata kao što su Cu, Sn, Sb, S na površinsku krtost na toplom, plastičnost pri toplom uvijanju i na pojavu određenih defekata pri valjanju kontinuirano livenih gredica niskougljeničnih čelika. Određivana je sklonost ka površinskim pukotinama, deformabilnost i obogaćivanje sloja ispod kovarine i granica austenitnih zrna oligoelemenata za vrijeme zagrijavanja niskougljeničnih čelika sa povećanim sadržajem CU (0,18-1,11%), Sn (0.040%-0.105%), Sb (0.003%-0.042%) na osnovu ispitivanja toplim savijanjem, toplim uvijanjem i mikroanalize pomoću mikro sonde.

Sažetak na engleskom (njemačkom ili francuskom) jeziku:

The presented work is devoted to the physical metallurgy study of influence of the residual elements as Cu, Sn, Sb and S on the surface hot shortness, the deformability during hot torsion and on the appearance some specific defects during hot rolling continuously billets of plain carbon steels. The susceptibility to surface cracking, deformability and enrichment of the subscale layer and the austenite grain boundaries with residuals during heating carbon plain steel with an increased content of Cu (0.18-1.11%), Sn (0.020-0.105%) and Sb (0.003-0.042%) were investigated using a bending test, a hot torsion test and electron probe microanalysis.

**Ključne riječi: površinska krtost, Cu-obogaćivanjem, površinski sloj, ugljenični čelici, reziduali, oligoelementi, deformabilnost, ispitivanje savijanjem, ispitivanje uvijanjem**

**Ključne riječi na engleskom jeziku: surface hot shortness, Cu-enrichment, subscale layer, carbon steel, residuals, tramp elements, deformability, bending test, torsion test**

---

<sup>2</sup> Ukoliko je predviđeni prostor za polja Sažetak, Sažetak na engleskom jeziku, Ključne riječi i Ključne riječi na engleskom jeziku nedovoljan, priložiti ih u posebnom prilogu.

Naučna oblast/uža naučna oblast: **Crna metalurgija/Izrada i prerada plemenito-ugljičnih čelika**

Naučna oblast/uža naučna oblast na engleskom jeziku: **Metallurgy/Production and processing of plain carbon steels**

Ostali podaci:

Prije ispitivanja uzorci čelika su zagrijavani 0.5 do 3h u peći sa vazdušnom atmosferom uobičajne i povećane vlažnosti na 900-1250 °C. Rezultati su pokazali da je površinska krtost u direktnoj vezi sa Cu-obogaćivanjem sloja ispod kovarine i da temperature zagrijavanja i sadržaj Cu u čeliku imaju presudan uticaj na ove pojave. Sa povišenjem temperature zagrijavanja površinsko Cu-obogaćivanje se povećava, dostiže maksimum na 1100-1150°C, a da se daljim rastom temperature smanjuje i postepeno iščezava. U radu je analiziran mehanizam ove promjene. Povećan sadržaj kalaja i antimona u čeliku pojačava efekat bakra na obrazovanje površinskih pukotina. Slično za Cu, Sn i Sb obogaćuju sloj ispod kovarine i izazivaju proširenje temperature oblasti krtosti kako prema višim, tako prema nižim temperaturama.

Ustanovljeno je da obogaćivanje sloja ispod kovarine oligoelementima ne utiču deformabilnost pri toplom uvijanju, mada broj uvijanja do loma na visokim temperaturama (1100-1200°C) jako zavisi od srednjeg sadržaja oligoelemenata u čeliku, posebno od sadržaja kalaja.

## IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u **Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore** unese doktorsku disertaciju pod naslovom **Uticajni faktori na pojavu površinskih pukotina pri toplom valjanju plemenito-ugljeničnih čelika sa povećanim sadržajem oligoelemenata** koja je moj autorski rad.

Doktorska disertacija, pohranjena u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore, može se koristiti pod uslovima definisanim licencom Kreativne zajednice (Creative Commons), za koju sam se odlučio/la<sup>3</sup>.

Autorstvo

Autorstvo – bez prerada

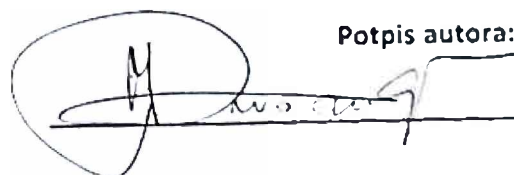
Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

Autorstvo – nekomercijalno

Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada

Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima

Potpis autora:



U Nikšiću, 14.02.2022. godine

---

<sup>3</sup> Odabрати (čekiirati) jednu od šest ponuđenih licenci (kratak opis licenci dat je na poledini ovog priloga)

### **Autorstvo**

Licenca sa najširim obimom prava korišćenja. Dozvoljavaju se prerade, umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio).

Djelo se može koristiti i u komercijalne svrhe.

### **Autorstvo – bez prerada**

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Djelo se ne može mijenjati, preoblikovati ili koristiti u drugom djelu.

Licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.

### **Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima**

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Ukoliko se djelo mijenja, preoblikuje ili koristi u drugom djelu, prerade se moraju distribuirati pod istom ili sličnom licencom.

Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

### **Autorstvo – nekomercijalno**

Dozvoljavaju se prerade, umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio).

Komercijalna upotreba djela nije dozvoljena.

### **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada**

Licenca kojom se u najvećoj mjeri ograničavaju prava korišćenja djela. Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Djelo se ne može mijenjati, preoblikovati ili koristiti u drugom djelu.

Komercijalna upotreba djela nije dozvoljena.

### **Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima**

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija, javno saopštavanje i prerada djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Ukoliko se djelo mijenja, preoblikuje ili koristi u drugom djelu, prerada se mora distribuirati pod istom ili sličnom licencom.

Djelo i prerade se ne mogu koristiti u komercijalne svrhe.