

УДК 669.184

©Тарасюк Л.И.¹, Морнева В.В.², Карлос Вера Мендоза³**ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ИТТРИЕМ**

Рентгеноспектральным методом изучали качественный состав неметаллических включений, образующихся в стали марок 09Г2ФБ и 17Г1СУ, модифицированных иттрием и без ввода иттрийсодержащего материала (СИИТМИШ-1).

Ключевые слова: неметаллические включения, модифицирование, иттрий, качественный состав, рентгеноспектральный анализ.

Тарасюк Л.И., Морнева В.В., Карлос Вера Мендоза. Дослідження якісного складу неметалевих включень у металі, модифікованим ітрієм. Рентгеноспектральним методом вивчали якісний склад неметалевих включень, що утворюються в сталі марок 09Г2ФБ і 17Г1СУ, модифікованих ітрієм і без введення матеріалу, що містить ітріій (СІІТМІШ-1).

Ключові слова: неметалеві включення, модифікування, ітріій, якісний склад, рентгеноспектральний аналіз.

L.I. Tarasyuk, V.V. Morneva, C.V. Mendoza. Investigation of the quality composition of the nonmetallic inclusions in metals, modified with yttrium. Using the X-ray spectral method the quality composition of the nonmetallic inclusions formed in the steel grades 09G2FB and 17G1SU was investigated, modified with yttrium and without insertion of material, containing yttrium (SIITMISH-1).

Keywords: nonmetallic inclusions, modification, yttrium, quality composition, X-ray spectral analysis method.

Постановка проблемы. За счет накопления знаний существенно изменились подходы к высоконадежным конструкционным материалам. Известно, что качество стали в значительной мере зависит от содержания, формы, размера и распределения в ней неметаллических включений (НВ). Ввиду внедрения в сталеплавильную практику эффективных технологических приемов десульфурации обеспечивает получение стали с содержанием серы на уровне 0,003%, что в значительной степени понижает отрицательное влияние сульфидных НВ на свойства металла. Вместе с тем, как следствие глубокой десульфурации, существенно повышается влияние кислорода, который связан в оксидные и оксисульфидные НВ, на качественные показатели металла. Поэтому среди факторов, в наибольшей мере снижающих срок эксплуатации металлоизделий, все большее значение приобретают оксидные НВ.

Неметаллические включения практически не влияют на «объемные» процессы пластической деформации и упрочнения, но разнообразно проявляют себя в локальных процессах - в разрушении, а также в формировании зерна и фазового состава стали. От НВ во многом зависят как технологические (технологическая пластичность, разливаемость), так и механические (ударная вязкость) и эксплуатационные свойства (стойкость к коррозии) стали.

В настоящее время для раскисления стали наиболее широко используют алюминий. При высоких остаточных концентрациях алюминия химический состав оксидных включений в стали приближается к чистому глинозему, что часто является нежелательным как с точки зрения технологических, так и потребительских свойств металла. Поэтому во время внепечной обработки, как правило, проводят технологические мероприятия, направленные на изменение природы НВ.

В настоящее время для модифицирования НВ в раскисленной алюминием стали все чаще

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ доктор философии (PhD), начальник подразделения Корпорации по исследованию материалов для газонефтедобывающей отрасли (COMIMSA), г. Салтильо, Мексика

применяют различные редкоземельные металлы (РЗМ) и их комбинации (церий, лантан, иттрий, неодим, празеодим и др.). Изучение влияния РЗМ (Ce, La) на морфологию, состав, распределение и размеры НВ хорошо изложено во многих работах [1-3], однако исследование влияния иттрия и иттрийсодержащих материалов – изучено недостаточно и требуется дальнейшее исследование морфологии, состава, распределения и количества образующихся НВ.

Анализ последних исследований и публикаций. Авторы работ [1-3] установили, что при малых добавках РЗМ в сталь, хорошо раскисленную алюминием, РЗМ активно реагируют прежде всего с кислородом и серой, образуя комплексные оксиды типа $(\text{Re}, \text{Al})_2\text{O}_3(\text{Re-РЗМ})$, оксисульфиды $\text{Re}_2\text{O}_2\text{S}$ и сульфиды Re_2S_3 и ReS , глобулярной формы, они обычно состоят из ограненных оксидов или оксисульфидов, окруженных сульфидной оболочкой.

Обладая высоким сродством к кислороду и сере, иттрий образует тугоплавкие соединения, которые могут играть роль дополнительных центров кристаллизации. При этом оксиды иттрия (с плотностью выше, чем у сульфидов иттрия) всплывают медленно в объеме слитка и служат в большей степени центрами зарождения кристаллов [4-5].

Авторы работ [1-3] также считают, что природа и состав включений зависят, главным образом, от величины содержания РЗМ и серы при отношении $[\text{РЗМ}]/\text{S} > 3$ сульфиды марганца и комплексные сульфиды $[\text{РЗМ}, \text{Mn}]\text{S}$ практически не образуются. Марганец в стали с РЗМ обнаружен также в глобулярных сульфидах, которые имели вид однофазных глобулей или составляли оболочку оксисульфидных включений. Было обнаружено неоднородное распределение марганца по сечению включений.

Исследования модифицирующей способности иттрия приведены в работах [6-8], в которых авторы, приходят к выводу, что готовый прокат с иттрием содержит неметаллические включения сложного состава, кроме того, морфология включений также разнообразна. Появляются неметаллические включения типа $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3) \cdot \text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$. Содержание иттрия в сложных включениях колеблется от 6 ~ 8% до 60 ~ 70% за счет увеличения количества добавляемого модификатора. Включения преимущественно глобулярной формы, иттрий и сера равномерно распределены внутри них.

Как видно из литературного обзора состав неметаллических включений, образующихся в результате модифицирования стали РЗМ изучен только для церия и лантана, а сведения о влиянии иттрия на качественный состав НВ практически отсутствуют.

Цель статьи. Рентгеноспектральным методом исследовать распределение химических элементов, входящих в состав неметаллических включений, образовавшихся в металле, модифицированном иттрием.

Изложение основного материала. Для изучения качественного состава НВ образующихся в металле, модифицированном иттрием, было проведено исследование, которое включало выплавку стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ в промышленных условиях (химический состав которых приведен в таблице 1), переплав образцов полученной стали в небольшие слитки в лабораторных условиях и изучение рентгеноспектральным методом неметаллических включений.

Таблица 1

Химический состав стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ промышленного производства

Марка стали	Содержание химических элементов, %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Nb	V	Al	Ti
09Г2ФБ	0,10	1,74	0,27	0,004	0,019	0,02	0,03	0,032	0,065	0,026	0,027
17Г1СУ	0,15	1,28	0,47	0,019	0,024	0,03	0,04	-	0,017	0,004	0,013

От литых слябов стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ промышленного производства, отрезали образцы металла, которые подвергали механической порезке на более мелкие части. Полученные образцы стали использовали для изготовления шлифов для изучения неметаллических включений, характерных для стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ промышленного производства без ввода иттрийсодержащего материала (СИИТМИШ-1), а также для переплавки в небольшие слитки в лабораторных условиях с вводом в металл иттрия.

Отобраный от слябов металл (300-400 г), зачищали до блеска, взвешивали и загружали в

алундовые тигли, которые группами по 3 тигля помещали в рабочее пространство печи Таммана. Печь закрывали крышкой и расплавили металл в защитной атмосфере очищенного аргона, для предотвращения окисления металла. После расплавления и нагрева в металл вводили в расчетном количестве навески СИИТМИШ-1 в тонколистовой оболочке из технически чистого железа и после выдержки 5-7 мин. при температуре 1600°C печь выключали. Выполняли также плавки без присадки СИИТМИШ-1.

Рентгеноспектральным методом изучали неметаллические включения, характерные для стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ, переплавленной в лабораторных условиях, без ввода СИИТМИШ-1, а также НВ модифицированного металла.

Характерными включениями в образцах стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ (без присадки иттрия) переплавленных в лабораторных условиях и промышленного производств являются включения сульфиды марганца, сульфиды железа, сульфиды титана, окислы алюминия, оксиды кремния и нитриды титана (рис. 1).

Как показало металлографическое исследование, при вводе в металл СИИТМИШ-1 в количестве (в расчете по иттрию) 0,06% и 0,05% для стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ соответственно, начинается процесс глобуляризации неметаллических включений с образованием оксисульфидов. В модифицированном слитке из стали 09Г2ФБ с присадкой СИИТМИШ-1 в количестве 0,06 % (в расчете по иттрию) имеются неметаллические включения аналогичные сравнительному слитку без присадки иттрия и новые включения типа оксисульфида РЗМ, фотографии этих включений показаны на рис. 2. Также были сделаны рентгеноспектрограммы на каждое из включений, которые показывают качественный анализ химических элементов, входящих в состав включения в точках микрозондирования (рис. 3).

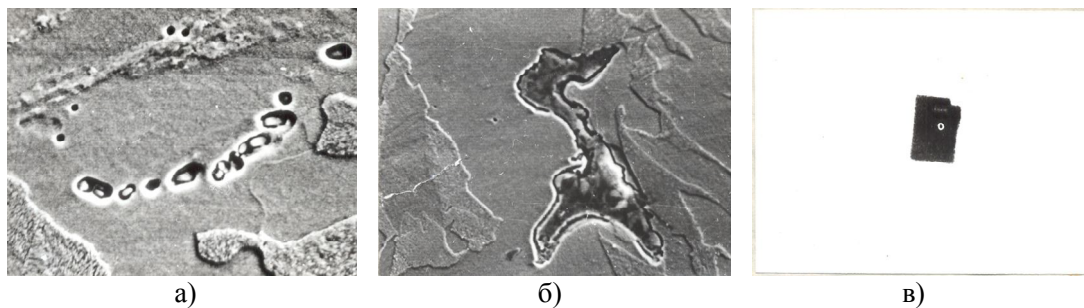


Рис. 1 – Включения в образцах стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ без присадок иттрия: а) – сульфиды марганца в стали 17Г1СУ ($\times 1100$); б) – сульфид марганца в стали 09Г2ФБ ($\times 550$); в) – нитрид титана в стали 09Г2ФБ ($\times 5000$)

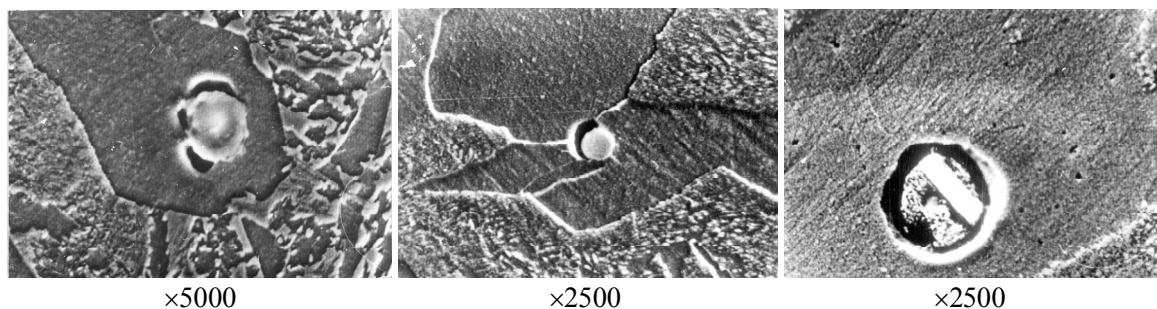


Рис. 2 – Сложные оксисульфиды РЗМ в стали 09Г2ФБ с 0,06% Y и точки микрозондирования: а) – светлая часть включения (рис. 3, а); б) – между светлой и темной частями (рис. 3, б); в) – темная часть (рис. 3, в)

На рис. 4 показана фотография неметаллического включения в стали 09Г2ФБ с присадкой СИИТМИШ-1 в количестве 0,08% (в расчете по иттрию), при данном содержании иттрия наблюдается полная глобуляризация включений во всем слитке и образование включений только данного вида.

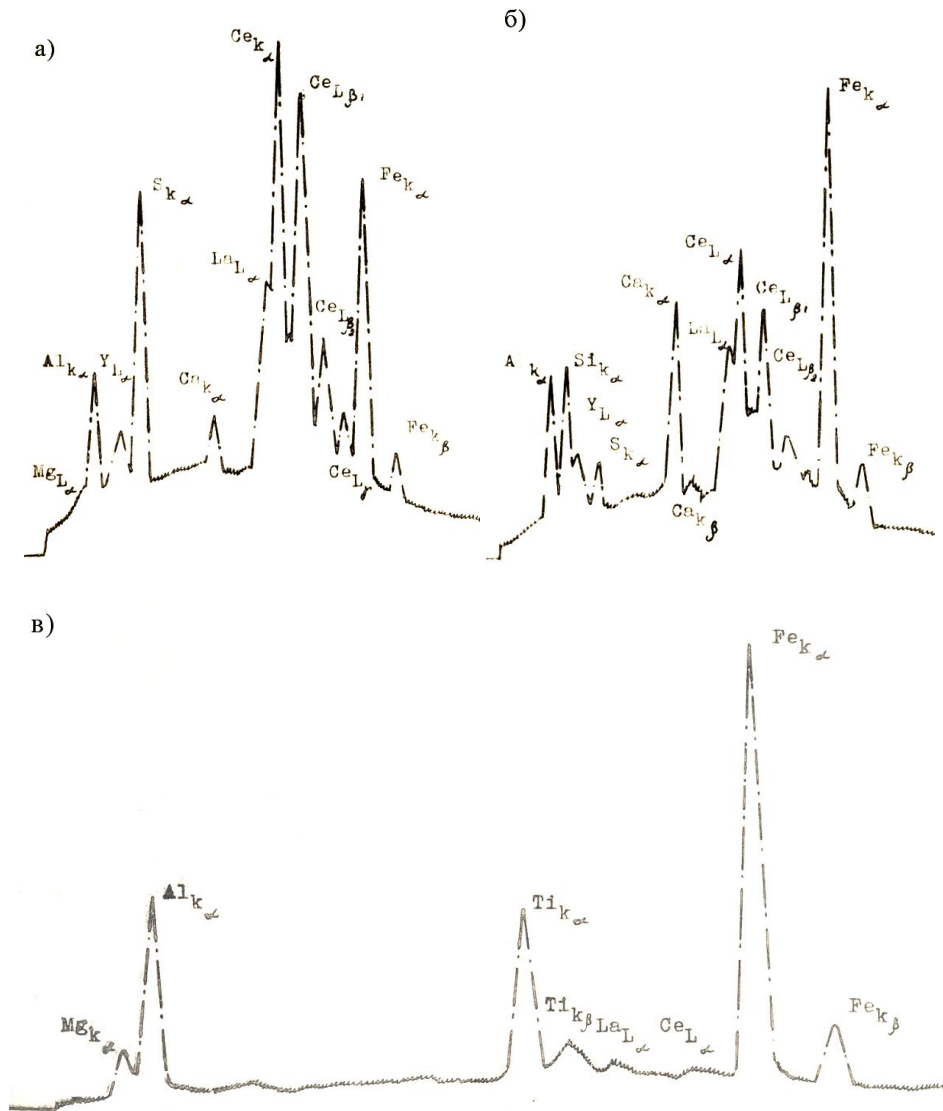


Рис. 3 – Микрорентгеновспектральный анализ окисульфида РЗМ в стали 09Г2ФБ с присадкой иттрия в количестве 0,06%: а) – светлая часть включения; б) – пограничная часть между светлой и темной частями; в) – темная часть включения

Рентгеноспектральное зондирование включения показало, что в светлой части включения имеется повышенное содержание серы, лантана, церия, т.е. в этой части включения представляет собой сульфиды указанных элементов. В серой части содержание иттрия, алюминия, кальция, кремния, повышенное по сравнению со светлой частью включения. Таким образом, эта часть представляет собой оксиды РЗМ указанных элементов.

Аналогично, как и для стали 09Г2ФБ в слитке из стали 17Г1СУ, изучены неметаллические включения, образовавшиеся при вводе в металл СИИТМИШ-1 в количестве (в расчете по иттрию) 0,05% (рис. 5, а), 0,06% (рис. 5, б) и 0,07% (рис. 5, в). Рентгеноспектральное зондирование всех включений показало высокое содержание в них серы, лантана, церия, следовательно, составной частью включений являются сульфиды указанных элементов. Также наблюдается повышенное содержание иттрия, кальция и железа, это означает, что включения состоят также из оксидов указанных элементов. Таким образом, получается, что все включения в стали 17Г1СУ, модифицированной иттрием, являются окисульфидами РЗМ.

При модифицировании низколегированной стали марок 09Г2ФБ и 17Г1СУ СИИТМИШ-1 в оптимальных количествах 0,07 – 0,08% (в расчете по иттрию), итрий благоприятно сказывается на образовании и морфологию неметаллических включений, при этом в металле наблюда-

ється процес глобуляризації неметаллических включений с образованием оксидов и оксисульфидов сложного состава. Как известно, одним из условий глобуляризации включений является их образование в жидком виде в металле, что подтверждается при рассмотрении диаграммы состояния системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ [9]. Большинство возможных соединений сложного состава могут образовываться в жидком виде (температура плавления химических соединений системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ находится в пределах от 1345 до 1840°C), учитывая, что металл раскисляется при температуре около 1620°C.



Рис. 4 – Единичное неметаллическое включение в стали 09Г2ФБ с 0,08% Y ($\times 5000$)

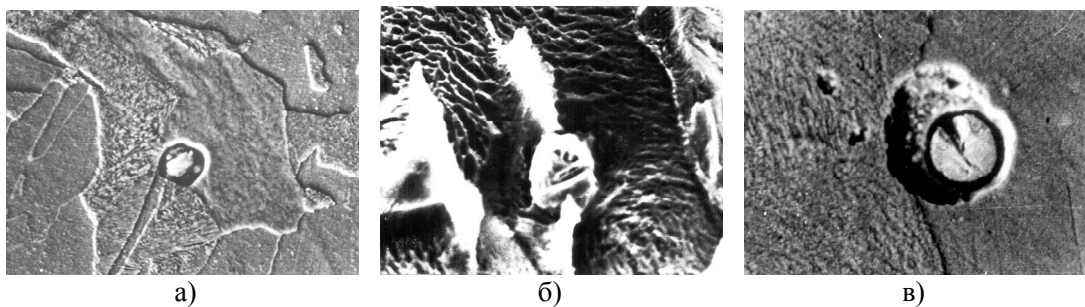


Рис. 5 – Оксисульфиды РЗМ в стали 17Г1СУ с присадкой СИИТМИШ-1 (в расчете по иттрию): а) – 0,05% ($\times 1100$); б) – 0,06% ($\times 5000$); в) – 0,07% ($\times 2500$)

Необходимо отметить, что при модифицировании низколегированной стали СИИТМИШ-1 в оптимальных количествах 0,07 – 0,08% (в расчете по иттрию), образуются неметаллические включения оксисульфидного типа с достаточно низкой температурой плавления, но выше температуры прокатки, следовательно, оксиды и оксисульфиды РЗМ глобулярной формы не деформируются и не вытягиваются в строчки при горячей деформации. Увеличение расхода СИИТМИШ-1 в расчете по иттрию свыше 0,07 – 0,08% приводит к быстрому росту включений и увеличению их количества.

Выводы

1. Присадка в металл иттрийсодержащего материала приводит к образованию сложных оксисульфидных включений РЗМ, при этом происходит глобуляризация НВ до полного исчезновения свободных оксидов и сульфидов.
2. Процесс полной сфероидизации включений, сопровождающийся исчезновением сульфидной эвтектики, имеет место при введении в трубную сталь типа 09Г2ФБ и 17Г1СУ СИИТМИШ-1 в расчете по иттрию 0,08% и 0,07% соответственно.
3. Рентгеноспектральный анализ неметаллических включений свидетельствует о том, что при модифицировании стали 09Г2ФБ и 17Г1СУ СИИТМИШ-1, иттрий и другие РЗМ, входящие в состав лигатуры, активно взаимодействуют с сульфидами и оксидами с образованием глобулярных недеформируемых оксисульфидов.

Список использованных источников:

1. Состав и структура глобулярных сульфидов в сталях с РЗМ / Я.Н. Малиночка [и др.] // Сталь. – 1986. – № 4. – С. 78-83.
2. Влияние микролегирования стали РЗМ и ШЗМ на состав и деформируемость сульфидных включений / Б.В. Аверин [и др.] // Влияние комплексного раскисления на свойств сталей. – М., 1982. – С. 93-96.
3. Модифицирование неметаллических включений в стали 17Г1С / Ю.Я. Скок [и др.] // Сталь. – 1983. – № 8. – С. 63-66.
4. Аверин В.В. Применение РЗМ в металлургии стали / В.В. Аверин // Сб. металлургические методы повышения качества стали. – М., 1979. – С. 33-40.
5. Скок Ю.Я. О механизме модифицирования стали / Ю.Я. Скок, В.А. Ефимов // Проблемы стального слитка : труды VII конференции по слитку. – М., 1978. – С. 43-47.
6. Modification of nonmetallic inclusions in steel with yttrium / L.I. Tarasyuk [e. a.] // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 1989. – Vol. 11. – № 6. – P. 539-543.
7. Совершенствование литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей микролегированием и модифицированием / М.М. Ямшинский [и др.] // Новые материалы и технологии в машиностроении. 9-я Международная научно-техническая конференция. – Киев, 2009. – С. 20-24.
8. Формирование неметаллических включений в сталях, модифицированных иттрием / Л.И. Тарасюк [и др.] // Вісник ПДТУ. – Вип. 23. – 2011. – С.27-33.
9. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов [и др.]. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.

Bibliography:

1. Composition and structure of globular sulfides in steels with REM / Y.N.Malinochka [and others] // Steel. – 1986. – № 4. – P. 78-83. (Rus.)
2. Effect of microalloying steel SHZM REM and the composition and deformability of sulphide inclusions / B.V. Averin [and others] // The influence of complex deoxidation on the properties of the steels. – M., 1982. – P. 93-96. (Rus.)
3. Modification of non-metallic inclusions in steel 17G1SU / Y.Y. Skok [and others] // Steel. – 1983. – № 8. – P. 63-66. (Rus.)
4. Averin V.V. Application of rare earth metals in the steel / V. Averin // Proc. metallurgical techniques to improve the quality of steel. – M., 1979. – P. 33-40. (Rus.)
5. Skok Y.Y. On the mechanism of modification of steel / Y.Y. Skok, V.A. Efimov // Problems of steel ingot: Proceedings of the VII Conference on ingot. – M., 1978. – P. 43-47. (Rus.)
6. Modification of nonmetallic inclusions in steel with yttrium / L.I. Tarasyuk [and others] // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 1989. – Vol. 11. – № 6. – P. 539-543.
7. Improvement of heat-resistant cast steels by microalloying and modification / M.M. Yamshinsky [and others] // New materials and technologies in mechanical engineering. The 9th International Scientific Conference. – Kiev, 2009. – P. 20-24. (Rus.)
8. The formation of nonmetallic inclusions in steels modified with yttrium / L. Tarasyuk [and others] // Proceedings of PSTU, 2011, № 2 (23). – P. 27-33. (Rus.)
9. N.A. Toropov The phase diagrams of silicate systems / N.A. Toropov [and others]. – Leningrad : Nauka, 1972. – 448 p. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 30.03.2012