

5. Kharlashin P.S. Density and free superficial energy of Fe-As fusions. /P.S. Kharlashin, G.D. Molonov //News of AS USSR. Metals. – 1977. – № 5. – P. 83-88. (Rus.)
6. Popel S.I., Nikitin Yu.P., Ivanov S.M. Charts for calculations superficial tension on the sizes of drop. – Sverdlovsk: Ural polytechnic university. – 1961. – 18 p. (Rus.)

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

Статья поступила 25.11.2011

УДК 669.18

©Тарасюк Л. И.¹, Морнева В. В.², Казачков Е. А.³

ФОРМИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИТТРИЕМ

С помощью металлографического метода проведены исследования влияния модифицирования низколегированной стали иттрием на образование неметаллических включений и количества добавок модификатора на тип и размер включений.

Ключевые слова: низколегированная сталь, модифицирование, иттрий, неметаллические включения.

Тарасюк Л.И., Морнева В.В., Казачков Е.О. Формування неметалевих включень у сталях, модифікованих іттрієм. За допомогою металографічного методу, проведено дослідження впливу модифікування низьколегованої сталі іттрієм на утворення неметалевих включень і кількості добавок модифікатора на тип і розмір включень.

Ключові слова: низьколегована сталь, модифікування, іттрії, неметалеві включення.

L.I. Tarasyuk, V.V. Morneva, E.A. Kazachkov. Formation of non-metallic inclusions in steels, modified by yttrium. Investigated was, by means of metallographic method, the influence of low-alloyed steel modifying with yttrium upon formation of non-metallic inclusions and the quantity of modifying additive upon the type and dimensions of inclusions.

Key words: low-alloy steel, modification, yttrium, nonmetallic inclusions.

Постановка проблемы. С каждым годом повышаются требования потребителей стального проката по качественным показателям. Качество стали, прежде всего, определяется содержанием вредных примесей, физической и химической неоднородностью заготовки (слитка), при этом существенное влияние на него оказывают неметаллические включения. Известно, что в процессе разрушения стали значимую роль играет не только количество включений, но и их морфология (форма, размер, состав) и распределение [1].

Проводятся многочисленные исследования по изучению природы и влияния НВ на свойства стали, однако с появлением новых технологий выплавки и обработки стали образуются включения с новыми характеристиками, присутствие которых по-иному сказывается на свойствах проката. Поэтому при изменении технологий раскисления и модифицирования сталей, изучение образующихся НВ является совершенно необходимым условием для внедрения технологий в производство и повышения качества стального проката.

Одним из перспективных направлений в металлургии является исследование модифицирующих способностей редкоземельных металлов (РЗМ), среди которых особый интерес вызы-

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

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

³ д-р. техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

вает иттрий. Обладая комбинированными свойствами, иттрий выступает в качестве комплексного модификатора, поэтому его использование для модифицирования железоуглеродистых расплавов вызывает большой интерес. Иттрий, вступая во взаимодействие с металлическим расплавом, образует тугоплавкие кристаллические системы оксидов, нитридов и карбонитридов. Такое образование вынужденных центров не только улучшает условия кристаллизации жидкого металла, но и положительно влияет на процессы превращения в твердом состоянии. Это повышает общий уровень качества металла, его пластичность и прочность в широком интервале температур, увеличивает сопротивление высокотемпературной коррозии и др. [2].

Однако использование иттрия в качестве модификатора находится в стадии опробования, это объясняется сложностью получения иттрия в чистом виде и недостатком информации о неметаллических включениях, образующихся в результате модифицирования стали иттрием и свойствах получаемого металла.

Анализ последних исследований и публикаций. Влияние комплексного воздействия иттрия на железоуглеродистый расплав рассматривалось в нескольких работах [3-5]. Авторы утверждают, что иттрий изменяет поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав и может образовывать различные соединения с примесями в расплаве. Более того, некоторые компоненты расплава способны адсорбироваться на его поверхности при изоморфной кристаллизации зерна.

Ю.Н. Таран с авторами [6] считает, что иттрий до определенного предела измельчает дендритную структуру, затем его влияние резко уменьшается, что совпадает с появлением в микроструктуре большого количества НВ. Авторы установили, что оптимальное содержание 0,5%Y.

Термодинамические расчеты раскисления металла иттрием приведены в работах [7, 8]. Авторы в результате расчета, приходят к выводу, что содержание кислорода в стали может быть уменьшено до 0,0072% при раскислении иттрием в состоянии равновесия, при взаимодействии с кислородом иттрий образует сложные оксиды.

Как видно из литературного обзора, изучение неметаллических включений, образующихся в результате модифицирования стали иттрием недостаточно изучено.

Цель статьи. Исследование формирования НВ в трубной стали (09Г2С), модифицированной иттрием и влияния различных добавок иттрия в расплав на тип и размер неметаллических включений, выявление оптимального количества модификатора, необходимого для формирования неметаллических включений благоприятной формы.

Изложение основного материала. Для экспериментальной проверки модифицирующего воздействия иттрия проведено сравнительное лабораторное исследование 2-х серий слитков с целью более подробного исследования влияния изменения режимов модифицирования на особенности НВ и структуру стальных слитков. Химический состав расплава, подвергнутого модифицированию, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав расплава, модифицированного лигатурой РЗМ, содержащей иттрий

Номер серии слитков	Сплав	Содержание элементов, % по массе						
		C	Si	Mn	P	S	Al	O
1	09Г2С	0,09	0,57	1,50	0,028	0,014	0,040	-
2	-	0,30	1,50	1,80	0,010	0,020	0,083	0,0096

Для первой серии слитков, металл помещенный в алундовый тигель, расплавлялся в лабораторной печи сопротивления с использованием графитового нагревателя. Для предотвращения окисления расплава плавки проводились в атмосфере осушенного аргона. Для второй серии слитков металл был выплавлен в печи Таммана в алундовом тигле.

Модифицирование металла первой серии слитков осуществлялось при температуре 1525-1530 °С, модификатор вводился в расплав в стальной фольге. После кратковременной выдержки печь отключали и слитки стали 09Г2С из модифицированного и немодифицированного металла охлаждались в тиглях вместе с печью. Масса слитков составляла 0,4 кг.

Модифицирование металла второй серии слитков производилось после раскисления расплава кремнием, марганцем и алюминием и выдержке при температуре 1600 °С в течение ~ 10

минут. После ввода иттрия, примерно через 5 минут, печь была отключена, и слиток медленно охлаждали в печи. Добавляемый иттрий вводился в оболочке из алюминия с целью предотвращения раннего окисления модификатора на поверхности расплава. Масса слитков составляла 0,6 кг. Количество модификатора, введенного в каждый из исследуемых слитков приведено в таблице 2.

После остывания слитки извлекались из форм. Из слитков первой серии приготавливались продольные осевые темплеты для последующего изучения макроструктуры. А из слитков второй серии приготавливались образцы для металлографического исследования: верхняя, средняя и нижняя части из одной половины слитка и для химического анализа: центральная часть со второй половины слитка.

Таблица 2

Номер серии слитков	Сплав	Количество слитков в серии	Количество модификатора (иттрия), введенного в расплав, %			
			1-й слиток	2-й слиток	3-й слиток	4-й слиток
			1	09Г2С	4	0
2	-	4	0	0,091	0,277	0,553

Макроструктура слитков первой серии представлена на рис. 1. Слитки подвергались одновременному травлению в реактиве Каллинга для выявления макроструктуры. В результате проведенного исследования установлено, что введение в слиток № 2 (0,01% иттрия) приводит к измельчению дендритной структуры слитка, особенно в нижней его части. Дальнейшее увеличение количества вводимого модификатора к существенному изменению дендритной структуры не приводит. В слитке № 3 отмечено темное пятно, это очевидно связано с наличием не полностью усвоившегося модификатора. В связи с этим было изучено влияние модификатора на формирование слитков большей массы. Было установлено, что эффект модифицирования проявляется уже при добавке 0,01%Y. Дальнейшее увеличение количества модификатора также не вносит существенного изменения в характере макроструктуры.

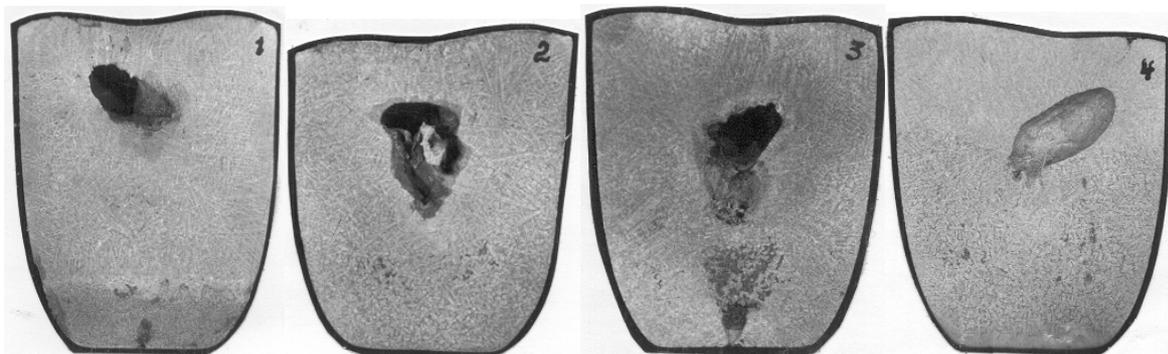


Рис. 1 – Макроструктура слитков стали 09Г2С (масса слитков 0,4кг): 1 - слиток сравнительный; 2 - слиток модифицирован РЗМ (0,01%Y); 3 - то же (0,05%Y); 4 - то же (0,10%Y)

Металлографические исследования неметаллических включений второй серии слитков проводились на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-2, а химический состав включений был проанализирован с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Химический состав стали для второй серии слитков, приведен в таблице 3.

Таблица 3

№ слитка	Добавленный иттрий, %	Содержание элементов в стали, (% по массе)				
		P	S	Al	O	Y
1	0	0,010	0,020	0,038	0,0096	0
2	0,091	0,010	0,021	0,170	0,0082	0,014
3	0,277	0,010	0,015	0,220	0,0078	0,053
4	0,553	0,010	0,010	0,390	0,0044	0,190

Експерименти показують, що ступінь усвоєння іттрію залежить від його початкової концентрації. Она збільшується з додаванням модифікатора в такому кількості: 15,4% - для слитка № 2; 19,1% - для № 3 і 34,4% - для № 4.

Результати дослідження показують, що невелике кількість іттрію в сталі не викликає впливу на зміну сери в ній.

Більше вміст іттрію сприяє видаленню деякої кількості кисню в сталі. Однак інші елементи-відкислювачі в сталі і їх взаємодія можуть зменшити вміст кисню в більшій ступені. Це виявлено в хімічному аналізі досліджуваної сталі (друга серія слитків).

Металлографічні фотографії неметалічних включень експериментальних плавок другої серії слитків наведені на рис.2. Неметалічні включення в порівняльній сталі, яка не модифіковалася іттрієм, представлені Al_2O_3 і $(Mn, Fe)S$ (рис. 2, а). Найбільші включення не перевищують 400 мкм. Готова прокатка з іттрієм містить неметалічні включення складного складу, крім того, морфологія включень також різноманітна. Включення перетворюються в глобулярну форму.

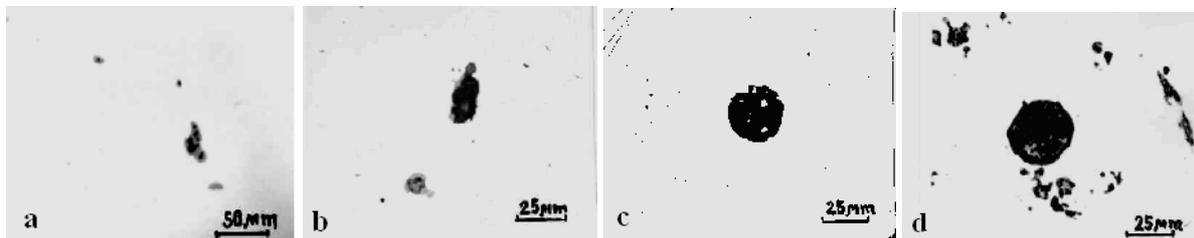


Рис.2 – Неметалічні включення в сталі: а – без Y; б – $\sim 0,014\%Y$; в – $\sim 0,033\%Y$; д – $\sim 0,190\%Y$

З'являються неметалічні включення типу $(Al_2O_3 \cdot Y_2O_3) \cdot S$ і $Y_2O_2S \cdot (Fe, Mn)S$. Аналіз включень з допомогою скануючого електронного мікроскопа показує, що вміст іттрію в складних включеннях коливається від 6 \sim 8% до 60 \sim 70% за рахунок збільшення кількості додаваного модифікатора. Дослідження неметалічних включень, показує, що Y і S розподілені по всьому об'єму включення (рис.3). Крім того, концентрація елементів проявляється рівномірно всередині включень. Розмір включень, що містять іттрію не перевищує 300 мкм.

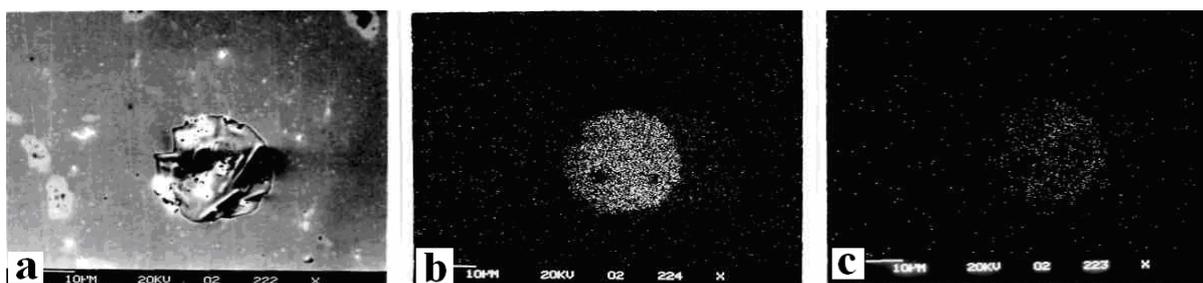


Рис.3 – Розподілення Y(b) і S(c) всередині включень (а) в сталі з іттрієм ($\sim 0,190\%Y$)

В результаті лабораторних досліджень встановлено, що ефект модифікування проявляється при обробці розплаву незначительним кількістю лігатури РЗМ іттрієвої підгрупи ($Y = 0,01 - 0,02 \%$). Збільшення концентрації іттрію вище 0,02% не вносить подальшого зміни в характер макроструктури слитка. Іттрію може діяти як відновитель і десульфуратор одночасно. Продукти реакції кисню і сери в розплаві з додаванням іттрію призводять до формування комплексних неметалічних включень.

Враховуючи вищеизложенное було проведено промислове опробування модифікування низьколегированої сталі шляхом введення ленти з наповнювачем з РЗМ іттрієвої підгрупи в процесі розливу в кристаллизатор МНЛЗ. Склад шлаку в кристаллизаторі в процесі введення

ленты в сталь был стабильным и практически не изменялся в ходе обработки стали лентой с наполнителем из РЗМ иттриевой подгруппы.

Аналізу были подвергнуты три непрерывнолитых слитка стали 09Г2С: 1 - слиток сравнительный (без добавок иттрия), 2 - слиток модифицирован РЗМ (0,01%Y) и 3 - слиток модифицирован РЗМ (0,02 %Y). В результате изучения серных отпечатков от темплетов с непрерывнолитых слитков стали (рис. 4), установили, что ликвация серы в осевой зоне слитков получает незначительное развитие. Она представлена в виде отдельных цепочек и не превышает 2 мм, а в районе смыкания фронтов кристаллизации по узкой и широкой граням ликвация практически отсутствует. Однако при увеличении расхода РЗМ, наблюдается увеличение ликвации серы, это очевидно связано с ухудшением условий удаления продуктов взаимодействия РЗМ с расплавом. Анализ полученных данных позволил установить наличие незначительной ликвации как по толщине, так и по ширине непрерывнолитого слитка таких элементов, как углерод, марганец, кремний. Отмечено также равномерное распределение фосфора.

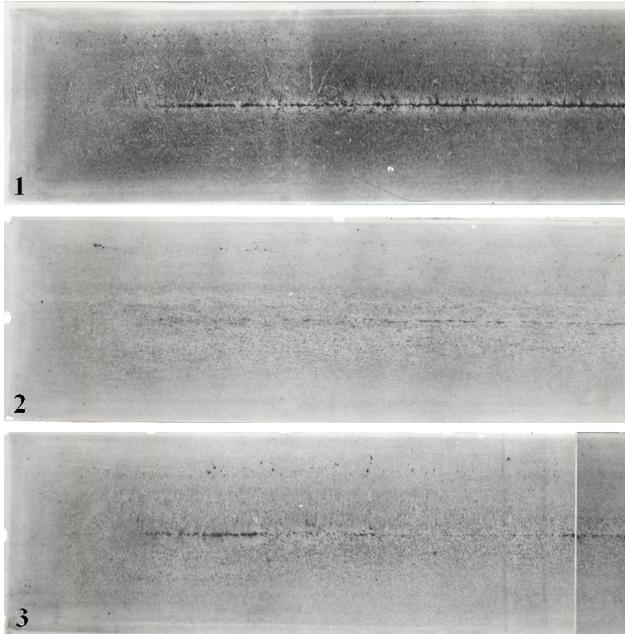


Рис.4 – Серные отпечатки от темплетов с непрерывнолитых слитков стали 09Г2С: 1 - слиток сравнительный (без добавок иттрия), 2 - слиток модифицирован РЗМ (0,01%Y) и 3 - слиток модифицирован РЗМ (0,02 %Y)

При изучении макроструктуры стали, подвергнутой модифицированию иттрием, наблюдается ее заметное изменение уже при введении в расплав 0,01% Y. Зона плотноупакованных дендритов с обеих сторон увеличивается. Значительное развитие получает зона глобулярных дендритов. Осевая пористость и ликвационная полоса слабо выражены. Заметных изменений при увеличении количества вводимого РЗМ (0,02% Y) не обнаружено. Несколько грубее по сравнению с обработкой металла 0,01% Y стала зона столбчатых кристаллов, однако ликвационная полоса практически отсутствует.

Металлографические исследования неметаллических включений показывают, что включения представляют собой разрозненные одиночные оксиды близкой к сферической формы и окруженные ободками сульфидной фазы, содержащей РЗМ (рис. 5). При введении в металл РЗМ встречаются сульфиды марганца, отдельные шпинели и небольшое количество окси-сульфидов РЗМ. В металле с большим количеством РЗМ (0,02% Y) встречаются только окси-сульфиды, а сульфиды марганца отсутствуют.

При изучении макроструктуры стали, подвергнутой модифицированию иттрием, наблюдается ее заметное изменение уже при введении в расплав 0,01% Y. Зона

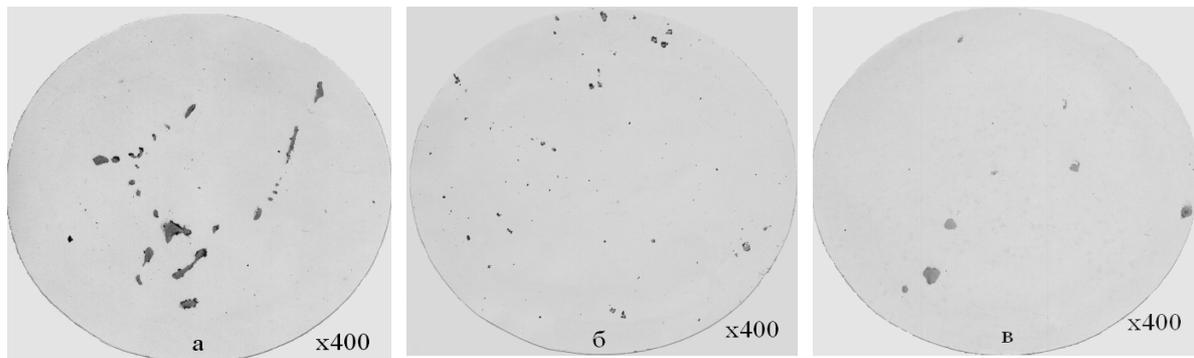


Рис. 5 – Неметаллические включения в литой стали 09Г2С: а – слиток сравнительный; б – слиток модифицированный иттрием (0,01%); в – слиток модифицированный иттрием (0,02%)

Результаты механических испытаний металла показали, что ввод легатуры РЗМ в количестве 0,01% Y и 0,02% Y обеспечивает повышение ударной вязкости при -40°C -80°C в продольном направлении на 20-25 %, а в поперечном на 30-90%. Следует также отметить более высокую изотропию механических свойств металла, подвергнутого модифицированию.

Выводы

1. Модифицирование металла иттрием (даже в небольшом количестве) приводит к изменению природы, формы, размеров и характера распределения НВ. При этом в металле с количеством РЗМ (0,02% Y) встречаются только оксисульфиды, в то время как в металле с меньшим количеством РЗМ (0,01% Y) присутствуют еще и сульфиды марганца. Увеличение концентрации иттрия свыше 0,02% не вносит дальнейшего изменения в характер макроструктуры слитка.
2. Иттрий действует как раскислитель и десульфуратор одновременно, а продукты реакции кислорода и серы в расплаве с добавлением иттрия приводят к формированию комплексных неметаллических включений.
3. При обработке металла в кристаллизаторе порошковой лентой с наполнителем из РЗМ иттриевой подгруппы снижается степень развития осевой ликвации с 5 баллов до 1-2 баллов, при этом измельчается дендритная структура.
4. Модифицирование иттрием позволяет улучшить пластические характеристики металла, особенно при отрицательных температурах и увеличить изотропию механических свойств, т.е. улучшить служебные свойства стали.

Список использованных источников:

1. Явойский В. И. Включения и газы в сталях / В. И. Явойский [и др.]. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
2. 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.
3. Аверин В. В. Применение РЗМ в металлургии стали / В. В. Аверин // Сб. металлургические методы повышения качества стали. – М., 1979. – С. 33 – 40.
4. 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.
5. Влияние редкоземельных элементов на поверхностное натяжение жидкого железа / А. Ф. Вишкарев [и др.] // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1962. – № 3. – С. 60 – 66.
6. Влияние модифицирования и микролегирования на структурные характеристики стали Р6М5 / Ю.Н. Таран [и др.] // Проблемы стального слитка. – Киев, 1978. – Ч. 2. – С. 50 – 56.
7. 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.
8. Du Ting Thermodynamics of Deoxidation, desulfuration and deoxysulfuration of Yttrium in Liquid Iron / Du Ting, Wang Longmei // Proc. of Inter. Conf. On RE Development and Application. – 1985. – Vol. 2. – P. 1238.

Bibliography:

1. Yavoysky V.I. Inclusions and gases in steel / V.I. Yavoysky [and others]. - Moscow: Metallurgiya, 1979. – 272p. (Rus.)
2. Improvement of heat-resistant cast steels with Cr and Al 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.)
3. Averin, V.V. Application of rare-earth metals in steel metallurgy / V.V. Averin // Proc. metallurgical techniques to improve the quality of steel. - M., 1979. - P. 33 - 40. (Rus.)
4. Skok Y.Y. On the mechanism of modification of steel / Y.Y. Skok, V.A. Efimov // Problems of steel castings: Proceedings of VII Conference of the ingot. - M., 1978. - P. 43 - 47. (Rus.)
5. Effect of rare earth elements on the surface tension of liquid iron / A.F. Vishkarev [and others] // Izv. high schools. Chern. metallurgiya. - 1962. - № 3. - P. 60 - 66. (Rus.)
6. Effect of inoculation and microalloying on the structural characteristics of steel R6M5 / J.N. Taran [and others] // Problems of steel ingot. - Kiev, 1978. - Part 2. - P. 50 - 56. (Rus.)

7. 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.
8. Du Ting. Thermodynamics of Deoxidation, desulfuration and deoxysulfuration of Yttrium in Liquid Iron / Du Ting, Wang Longmei // Proc. of Inter. Conf. On RE Development and Application. – 1985. – Vol. 2. – P. 1238.

Рецензент: С.Л.Макуров
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПДТУ»

Статья поступила 30.11.2011

УДК 669.11

©Тарасюк Л. И.¹, Морнева В. В.², Казачков Е. А.³

ТЕРМОДИНАМИКА РАСКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИТТРИЕМ

Проведены исследования термодинамики раскисления железа иттрием на основе изучения изменения активности кислорода с помощью концентрационных гальванических элементов. Определены экспериментальным путем основные термодинамические характеристики системы Fe-Y-O.

Ключевые слова: термодинамика, раскисление, иттрий, активность кислорода.

Тарасюк Л.И., Морнева В.В., Казачков Е.О. Термодинаміка розкислення заліза іттрієм. Проведені дослідження термодинаміки розкислення заліза іттрієм на основі вивчення зміни активності кисню за допомогою концентраційних гальванічних елементів. Визначені експериментальним шляхом основні термодинамічні характеристики системи Fe-Y-O.

Ключові слова: термодинаміка, розкислення, іттрий, активність кисню.

L.I. Tarasyuk, V.V. Morneva, E.A. Kazachkov. Thermodynamics of liquid iron deoxidation with Yttrium . Investigated was the thermodynamics of liquid iron deoxidation with yttrium the liquid iron, by investigating changes in oxygen activity, by means of concentration galvanic elements. The principal thermo- dynamical characteristics of Fe-Y-O system were determined experimentally.

Key words: thermodynamics, deoxidation, yttrium, oxygen activity.

Постановка проблемы. Представления об условиях образования и удаления неметаллических включений (НВ) с каждым годом становятся все более полными и точными, поэтому все больший интерес металлургов вызывает использование комплексных раскислителей и модификаторов. Этому в значительной мере способствует появление новых типов раскислителей и модификаторов, представляющих собой проволоки (ленты) с различными наполнителями, такими как редкоземельные металлы и другие компоненты.

Применение комплексных раскислителей ставит своей целью решение ряда важных металлургических проблем, а именно: минимизация содержания кислорода с целью повышения чистоты стали по НВ; повышение эффективности использования одного из компонентов комплексного раскислителя за счет его защиты другими компонентами; изменение морфологии и термовременной природы образования НВ с целью облегчения их удаления из металла и уменьшения их влияния на свойства готовой продукции.

В связи с этим расширились исследования термодинамики процессов раскисления и десульфурации стали с участием редкоземельных металлов. В литературе имеется большое коли-

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

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

³ д-р. техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь