

## МЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ

УДК 669.184:669.046.546

© Калиш Д.<sup>1</sup>, Харлашин П.С.<sup>2</sup>, Герасин С.А.<sup>3</sup>

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРЫ И МАРГАНЦА ВО ВРЕМЯ РАЗЛИВКИ КОНВЕРТОРНОЙ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

*Данная работа посвящена одному из наиболее важных факторов, влияющих на процесс образования сульфида марганца в рельсовой конвертерной стали. В основу данной работы легли термодинамические расчеты при кристаллизации рельсовой стали со скоростью охлаждения 100 К/мин. Результаты компьютерного моделирования представлены в виде графиков, показывающих разделение компонентов, а также кривых, показывающих процесс образования неметаллических включений. Было установлено, что основным параметром, определяющим образование MnS в рельсовой стали, является ее химический состав.*

**Ключевые слова:** рельсовая сталь, компьютерное моделирование, образования MnS.

*Калиш Д., Харлашин П.С., Герасин С.О. Моделивання процесів утворення сірки і марганцю під час розливання конверторної рейкової сталі. Дана робота присвячена одному з найбільш важливих факторів, що впливають на процес утворення сульфиду марганцю у рейковій конвертерній сталі. В основу роботи лягли термодинамічні розрахунки при швидкості розливання 100 К/хв. Результати комп'ютерного моделювання представлені у вигляді графіків, що показують розподіл компонентів, а також кривих, що показують процес утворення неметалевих включень. Було встановлено, що основним параметром, що визначає утворення MnS у рейкової сталі, є її хімічний склад.*

**Ключові слова:** рейкова сталь, комп'ютерне моделювання, утворення MnS.

*D. Kalish, P.S. Kharlashin, S.O. Gerasin. Sulfur and manganese formation modelling during continuous casting of converter rail steel. Rail steel production in oxygen converters is of particular interest nowadays. High requirements are imposed upon rail steel quality. The current work deals with one of the most important factors influencing the formation of manganese sulfide in converter rail steel. The thermodynamic calculations of rail steel crystallization at the cooling rate of 100 K/min. are given in the work. Computer simulation results are presented as graphs showing the separation of components, as well as curves showing the process of nonmetallic inclusions formation. It has been determined that chemical composition is the most important factor in the formation of non-metallic inclusions. Materials used for the rail steel production must meet the highest requirements as to the properties of materials, shape and durability. Non-metallic inclusions are one of the factors negatively influencing the strength of rail steel. The manganese sulfide precipitates during steel solidification as a result of segregation processes on the solidification front. One of the factors influencing the strength parameters of rail steel is sulphur, i.e. the main component of MnS. Sulphur is commonly considered to be a negative element in steel, except for the situation when it is purposefully added to improve its machinability. Computer simulation and theoretical analysis methods were used in this work. Computer simulation with the use of non-commercial software was used for the*

<sup>1</sup> д-р техн. наук, профессор, АГН «Научно-технический университет», г. Краков, [dak@agh.edu.pl](mailto:dak@agh.edu.pl)

<sup>2</sup> д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [azov@online.ua](mailto:azov@online.ua)

<sup>3</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [calibr12@mail.ru](mailto:calibr12@mail.ru)

*calculation of manganese and sulfur segregation in liquid steel during solidification.*  
**Keywords:** rail steel, computer simulation, MnS precipitates.

**Постановка проблеми.** Качество рельсовой стали обусловлено ее высокими механическими свойствами, которые зависят, в основном, от наличия неметаллических включений, которые считаются нежелательными. Материалы, используемые для изготовления рельсов, должны соответствовать высоким требованиям и обладать высокой прочностью. Одним из факторов, влияющим на прочностные характеристики рельсовой стали, является сера, главный компонент MnS [1]. Она является компонентом стали, неблагоприятно влияющим на ряд ее параметров, а возникающие выделения сульфидов способствуют образованию трещин и снижению прочности материала.

Неметаллические включения являются одним из факторов, влияющим на усталостную прочность рельсовой стали. Неметаллические включения MnS возникают в то время, когда сталь застывает, из-за явления сегрегации в передней части кристаллизации и дальнейшего охлаждения слитка. При нагревании до температуры прокатки металла MnS включения почти полностью растворяются в процессе прокатки и охлаждения.

**Анализ последних исследований и публикаций.** В работе использованы модели, основанные на концепции, разработанной Matsumiya и др. [2], которые также были использованы в других работах [3-5]. На их долю приходится соединение микросегрегации и образования неметаллических включений, что позволяет приближать реальный ход этого процесса. Если микросегрегация компонентов была рассчитана отдельно и на этом основано количество неметаллических включений, то в некоторых случаях концентрация в конце части жидкой фазы будет переоценена. Это было выявлено в работе Ma and Janke [6]. Результаты экспериментов, проведенных Liu [7], показали, что неметаллические включения равномерно не деформируются в ходе прокатки.

**Целью данной работы** было исследование влияния неметаллических включений и моделирование сегрегации MnS во время непрерывной разливки рельсовой стали.

**Изложение основного материала.** Участок фазовой системы выявляет наличие эвтектик температуры плавления 988<sup>0</sup>С и содержание серы 31%. Эта эвтектика осаждается на границе зерен, где сталь кристаллизуется, делая сталь хрупкой при прокатке [8]. Сера также отрицательно действует на сталь, которая работает при низких температурах, так как она понижает устойчивость к механическим свойствам в условиях различной нагрузки. По этой причине сталь не должна содержать более 0,005% серы, что является непреодолимым значением для материалов, из которых изготовлены конструкции транспортных средств и трубопроводов, работающих в условиях низких температур, а также материалов для транспорта [9].

Концентрация химических элементов неметаллических включений MnS установлена во время доводки химического состава рельсовой стали, когда она готовится к разливке. Включения MnS могут быть созданы только тогда, когда будет превышено значение произведения растворимости баланса:

$$Q_{\text{факт.}} > Q_{\text{баланс}} \cdot a_{\text{MnS}} \quad (1)$$

Зависимость от произведения растворимости по температуре сульфида марганца равна:

$$\log Q = -8\,627 / T + 4,745.$$

Процесс создания MnS выражается следующей химической реакцией [2]:



$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{MnS}}}{f_{\text{Mn}} \cdot f_{\text{S}} \cdot \%S}, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;

T – температура, K;

f<sub>S</sub> – коэффициент активности стальных элементов.

Модель включает в себя образование неметаллических включений во время затвердевания, что делает моделирование более реалистичным. Программа, используемая в этом исследовании, определяет концентрацию компонентов в жидкой фазе на каждом этапе и контролирует результат вычисления текущего значения произведения растворимости. Процесс сегрегации

серы и марганца, а также формирование марганца сульфидных включений, основаны на математической модели, которая включает в себя образование неметаллических включений и делает моделирование более реалистичным [10].

Для расчета химического состава конвертерной рельсовой стали используются данные, которые указаны в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав рельсовой стали принятый в расчетах, %

| Сталь | C    | Mn   | Si   | S     | P     | Cr   | Ni   | V     | Al     |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|--------|
|       | 0,75 | 0,93 | 0,32 | 0,016 | 0,024 | 0,05 | 0,03 | 0,063 | 0,0054 |

Компьютерное моделирование было проведено при скорости охлаждения, составляющей 100 К/мин; установленная активность сульфида марганца была равна: 0,3; 0,6 и 1,0.

Из результатов, полученных путем моделирования процесса распределения и неметаллических включений формирования MnS, видно, что производство осаждения определяет концентрацию обоих компонентов, образующих неметаллические включения. Микро-сегрегация способствует образованию включений с помощью химических реакций, в основном, оксид и сульфид. Момент возникновения и количество MnS зависят от концентрации компонента, дефицит которого наблюдается в первую очередь.

Результаты расчетов количества серы и микро-сегрегации марганца в рельсовой стали, с активностью MnS равной 0,3; 0,6 и 1,0, приведены на рисунках 1 и 2. На рис. 2 показан ход изменения содержания серы в процессе кристаллизации рельсовой стали, который увеличивается от начального значения до 0,016% S, 0,095% до  $a_{MnS} = 1$  и 0,58% в  $a_{MnS} = 0,6$ . Было установлено, что разрыв кривой сегрегации серы существовал и раньше, для наименьшего действия сульфида марганца ( $a_{MnS} = 0,3$ ). Это означает, что осаждение серы, как компонента жидкого раствора, имело место ранее, чем MnS ( $a_{MnS} = 1$ ).

На рис. 2 представлены кривые сегрегации марганца при заданной рельсовой стали со скоростью охлаждения 100 К/мин. Существенную разницу можно наблюдать на кривых сегрегации серы. Причиной этого является, главным образом, значение коэффициента  $k$  интерфейса разделов, что значительно выше, чем для марганца, серы. Это показывает, что для сегрегации кривых марганца концентрация марганца выросла с 0,93 до 1,5 во всех вариантах деятельности MnS.

На рисунках 3-5 изображают ход фактического и равновесного значения произведения растворимости. Во всех случаях пересечения кривых, показывающих на зависимость температуры равновесия и реального продукта растворимости, указывает на формирование включений MnS.

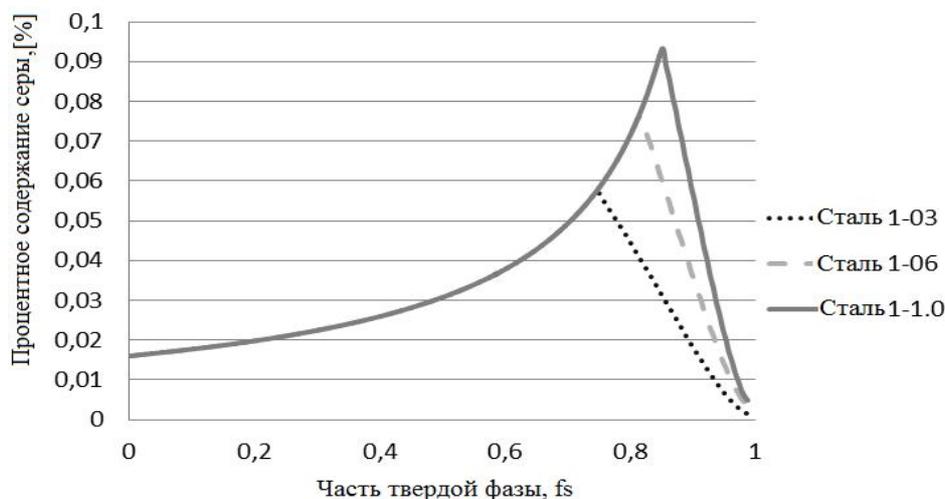


Рис. 1 – Микро-сегрегации серы в процессе кристаллизации рельсовой стали при скорости охлаждения, составляющей 100 К/мин

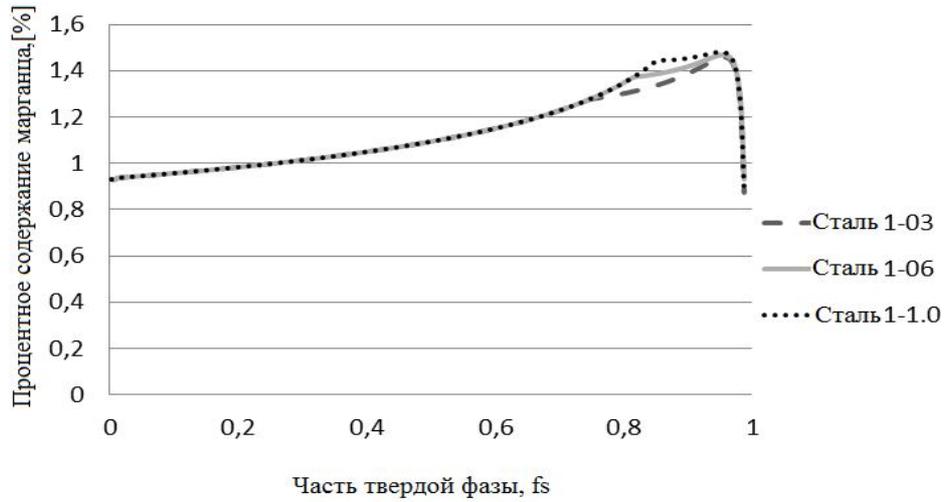


Рис. 2 – Микро-сегрегации марганца во время кристаллизации рельсовой стали при скорости охлаждения, составляющей 100 К/мин

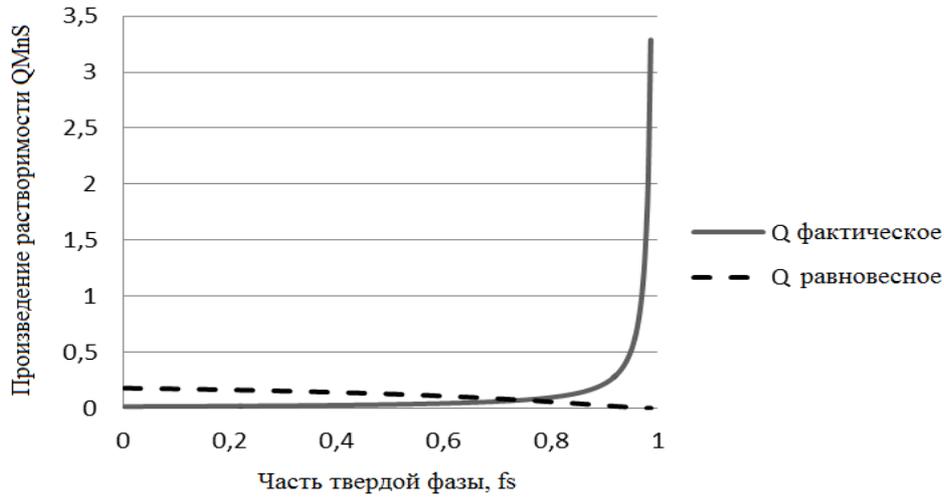


Рис. 3 – Сравнение значений баланса продукта растворимости MnS при скорости охлаждения 100 К/мин. Активность 0,3

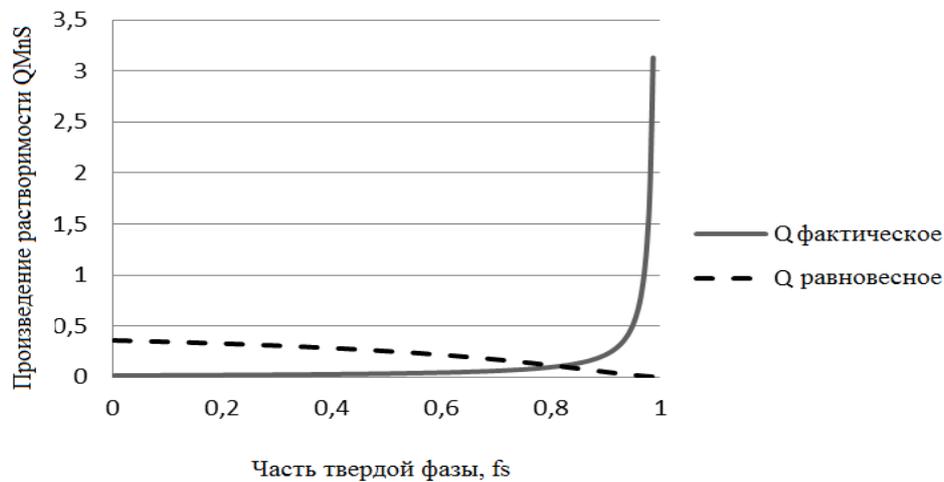


Рис. 4 – Сравнение значений баланса продукта растворимости MnS при скорости охлаждения 100 К/мин. Активность 0,6

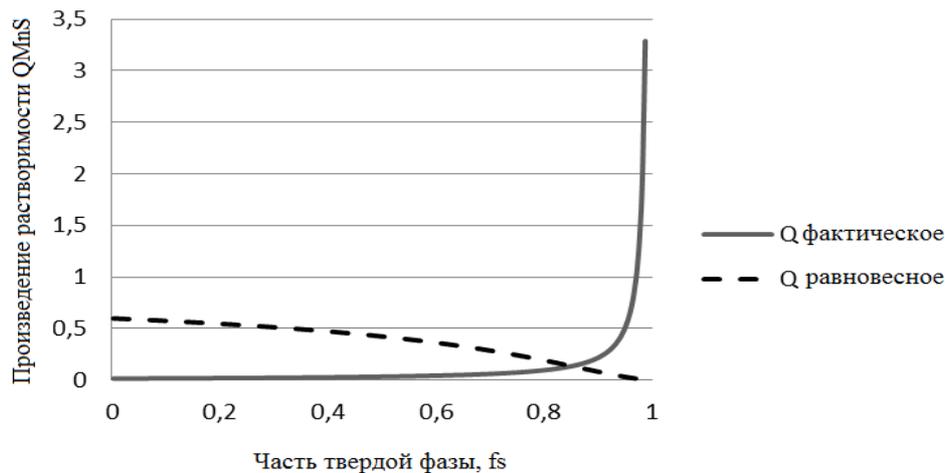


Рис. 5 – Сравнение значений баланса продукта растворимости MnS при скорости охлаждения 100 К/мин. Активность 1,0

### Выводы

1. Результаты компьютерного моделирования показали, что выделения серы и марганца MnS образуются в процессе кристаллизации. Слой неметаллических включений MnS легко осаждается в качестве компонента жидкого раствора.

2. Неметаллические включения MnS различных размеров и форм могут быть образованы в процессе затвердевания стали, в зависимости от их химического состава и скорости охлаждения. Это будет зависеть от термодинамических условий их образования. Химический состав получаемых соединений очень важен, так как, зная его, можно определить дальнейший ход плавки.

3. Результаты показали, что при кристаллизации MnS при большей активности образуется большее количество неметаллических включений.

4. Моделирование с помощью компьютерных программ, используемых в этой работе, может быть полезным для мониторинга процесса в реальных условиях.

### Список использованных источников:

1. Miyake T. Influence of Sulphur Content and Molten Steel Flow on Entrapment of Bubbles to Solid/Liquid Interface / T. Miyake, M. Morishita, H. Nakata, M. Kokita // ISIJ International. – 2006. – Vol. 46, № 12. – Pp. 1817-1822.
2. Morita Z. Equilibria of nitride forming reactions in liquid iron alloys / Z. Morita, T. Tanaka, T. Yanai // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1987. – Vol. 18, Issue 1. – Pp. 195-202.
3. Liu Z. Mathematical Model of Sulfide Precipitation on Oxides during Solidification of Fe-Si Alloy / Z. Liu, K. Gu, K. Cai // ISIJ International. – 2002. – Vol. 42, № 9. – Pp. 950-957.
4. Liu Z. A Coupled Mathematical Model of Microsegregation and Inclusion Precipitation during Solidification of Silicon Steel / Z. Liu, J. Wei, K. Cai // ISIJ International. – 2002. – Vol. 42, № 9. – Pp. 958-963.
5. Kobayashi S. Numerical Analysis of Solute Redistribution during Solidification Accompanying  $\delta/\gamma$  Transformation / S. Kobayashi, T. Nagamichi, K. Gunji // Transactions ISIJ. – 1988. – Vol. 28. – Pp. 543-552.
6. Ma Z. Characteristics of Oxide Precipitation and Growth during Solidification of Deoxidized Steel / Z. Ma, D. Janke // ISIJ International. – 1998. – Vol. 38, № 1. – Pp. 46-52.
7. Liu C.D. Evaluation of fatigue-crack initiation at inclusions in fully pearlitic steels / C.D. Liu, M.N. Bassim, S.St. lawrence // Materials Science and Engineering A. – 1993. – № 167(1-2). – Pp. 107-113.
8. Hucińska J. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry / J. Hucińska // Advances in Materials Science. – 2006. – Vol. 6, № 1(9) – Pp. 16-25.
9. Kalisz D. Termodynamiczna charakterystyka powstawania fazy niemetalicznej w ciekłej stali / D. Kalisz. – Krakow : Akpait, 2013. – 375 s. (Pol.)

10. Modeling of MnS precipitation during the crystallization of grain oriented silicon steel / D. Kalisz [et al.] // Metalurgija. – 2015. – № 54(1). – Pp. 139-142.

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

Статья поступила 18.04.2016

УДК 669.184:519.22

© Бондарь В.И.\*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗНАЧИМОСТИ РАЗЛИЧИЯ СРЕДНИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСПЛАВА И ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ В УСЛОВИЯХ LD-ПРОЦЕССА

*На основе данных о химическом составе и температуре металлического расплава, полученного в условиях кислородного конвертирования с использованием пакета прикладных программ StatSoft Statistica 8.0, выполнен анализ значимости различия средних для конвертеров с верхней продувкой.*

**Ключевые слова:** статистическая значимость, нормальность распределения, t-критерий, дисперсия, статистика Левена, критерий Манна-Уитни.

**Бондар В.И.** Дослідження значущості відмінності середніх хімічного складу розплаву і його температури в умовах LD-процесу. На основі даних про хімічний склад і температуру металевого розплаву, що одержаний в умовах кисневого конвертування з використанням пакету прикладних програм StatSoft Statistica 8.0, виконаний аналіз відмінності середніх для конвертерів з верхньою продувкою.

**Ключові слова:** статистична значимість, нормальність розподілу, t-критерій, дисперсія, статистика Левена, критерій Манна-Уітні.

**V.I. Bondar.** Study of the significance of differences of average chemical composition of the melt and its temperature in terms of the LD-process. Development of modern metallurgical production and engineer requires the scalene study of process of thermodynamics and kinetics of process of the oxygen converting. Creation of the determined model of the oxygen-converter melting is not possible, a statistical method was therefore used. The aim of the real research was determination of meaningfulness of distinction of mean values of chemical composition and temperature of metallic fusion of converter redistribution with the use of t - criterion for independent selections. For realization of statistical analysis the programmatic package of STATISTICA 8 was used. As a method of verification of statistical hypothesis about equality of middle two selections, the criteria of self-reactance and non-parametric statistics were used. Arrays of data, that analyses, were presented 88th melting from the first converter and 93th melting got on the second converter. It is set a calculation, that diagrams of scope for variables (T, °C), [C], [S], [P] answer distribution of variables under the law of normal distribution. At the same time distribution of variables [Mn] and  $a_{10}$ , appraised by the same method, it is fallen short of the law of normal distribution. It is set that for variables (T, °C) and [C] a hypothesis about equality of dispersions cannot be accepted. Calculation of comparison middle conducted on methodology of values of t - criterion with the separate estimations of dispersions. The results of calculation show that mean values of variable [C] meaningfully differ for fusions of both converters: 0,044 and 0,037% accordingly. At the same time mean values of variable (T, °C) meaningfully not distinguished. It is shown that hy-

\* канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [bbvii.47@gmail.com](mailto:bbvii.47@gmail.com)