

УДК 669.18:669.79

© Харлашин П.С.¹, Діденчук Д.В.²**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ РАСКИСЛЕНИЯ ИТТРИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ**

В последние годы подходы современных металлургов к производству высококачественной стали существенно изменились. В частности, следует отметить особое внимание, которое уделяется влиянию оксидных и сульфидных неметаллических включений. Перспективным направлением является использование редкоземельных металлов и их комбинаций в качестве модификатора неметаллических включений. Для этого в данной работе было проведено моделирование и дальнейший расчет взаимодействия кислорода и серы с иттрием.

Ключевые слова: иттрий, моделирование, оксид, неметаллические включения, сульфид.

Харлашин П.С., Діденчук Д.В. Моделювання утворення оксидної фази в процесі розкислення сталей, що містять ітрій. В останні роки підходи сучасних металургів до виробництва високоякісної сталі істотно змінилися. Зокрема слід відзначити особливу увагу, що приділяється впливу оксидних і сульфідних включень. Перспективним напрямком є використання рідкоземельних металів і їх комбінацій в якості модифікатора неметалічних включень. Для цього в даній роботі було проведено моделювання і подальший розрахунок взаємодії кисню і сірки з ітрієм.

Ключові слова: ітрій, моделювання, оксид, неметалеві включення, сульфід.

P.S. Kharlashin., D.V. Didenchuk. The oxide phase formation modelling at the deoxidation process in yttrium steels. In recent years approaches to high-quality steel production have significantly changed. The influence of the oxide and sulfide non-metallic inclusions should be noted in particular. Modifying is followed with the change in the inclusions chemical composition, they are generally being MnS inclusions and fragile oxidic inclusions. Modification results in the formation of spherical oxides and yttrium sulfides that don't deform at rolling. Nowadays modifying with rare-earth elements has no broad application because of the use of cheaper lime which possesses similar efficiency. That is why REM are applied generally as microparticles, and their deoxidating and desulphurizing abilities are limited because of their high cost in comparison with the expenditures on modern extra oven processing of steel. Nonmetallic inclusions hardly influence on «volume» processes of plastic deformation and hardening. The use of rare-earth metals and their combinations as nonmetallic inclusions modifiers appear to have considerable promise. Therefore the modelling and further calculation of oxygen and sulfur interaction with yttrium in metal were carried out.

Keywords: yttrium, oxide, sulfide, inclusion, modelling.

Постановка проблемы. Редкоземельные элементы, в том числе иттрий, находят своё применение, как легирующие компоненты при изготовлении современных материалов, таких как специальные марки стали типа НР (жаропрочные стали), стали со специальными магнитными свойствами и трубные марки стали. Влияние редкоземельных металлов (РЗМ) было широко изучено в качестве модификаторов неметаллических включений. Редкоземельные элементы, и в том числе иттрий, характеризуются высоким химическим сродством к кислороду и сере и поэтому находят свое применение при раскислении и десульфурации стали.

Анализ последних исследований и публикаций. Исследования [1] подтверждают, что РЗМ можно применять в качестве модификатора неметаллических включений, особенно сульфидов.

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь
² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь,
didenchuk@gmail.com

фидов. Модифицирование сопровождается изменением химического состава включений, а так же изменением их формы на глобулярную, в основном, это касается включений MnS и хрупких оксидных включений. Вследствие модификации происходит образование шарообразных выделений оксидов и сульфидов иттрия, которые не деформируются в процессе прокатки. В настоящее время модифицирование редкоземельными элементами не имеет широкого применения из-за использования более дешевой извести, которая обладает подобной эффективностью воздействия.

В связи с этим РЗМ применяются, в основном, в форме микрочастиц, а их раскисляющая и десульфуризирующая роли ограничены из-за их повышенной стоимости по сравнению с расходами на современные способы внепечной обработки стали.

Цель работы – анализ скорости формирования и количества следующих оксидных и сульфидных включений MnO, MnS, FeS, Al₂O₃, SiO₂, Y₂O₃, Y₂S₃ в жидкой стали.

Изложение основного материала. Использование иттрия, как легирующего компонента, находит своё применение в сталях типа НР, главным образом, из-за его влияния на микроструктуру данных сталей, а так же при производстве низкоуглеродистой стали, что способствует повышению её коррозионной стойкости. Потери иттрия не выгодны и должны быть исключены из технологического процесса. Причиной потерь является недостаточное раскисление и удаление серы из жидкой стали. Авторы, пользуясь коммерческой программой FactSage (commercial software licensed for AGH-UST), выполнили моделирование процесса образования неметаллических включений при рафинировании стали. Вычисления выполнены для стали на различных этапах её раскисления. Для определения наибольших потерь иттрия в стали были использованы различные концентрации иттрия и алюминия.

Более детальное описание образования неметаллических включений может быть представлено с помощью констант равновесия и стандартных энергий Гиббса исследуемых реакций, которые представлены ниже [2-11].

Стандартная свободная энергия Гиббса:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$$

Константа равновесия MnS в твердой фазе:

$$\begin{aligned} \text{Mn} + \text{S} &= \text{MnS} \\ \log K &= -8627/T + 4,745(s) \\ \Delta G^\circ &= -168822 + 98,87T \end{aligned}$$

Константа равновесия MnO в жидкой фазе:

$$\begin{aligned} \text{Mn} + \text{O} &= \text{MnO} \\ \log K &= 16820/T - 7,79(l) \\ \Delta G^\circ &= -241000 + 105,93T(l) \\ \Delta G^\circ &= -284000 + 127,64T(s) \end{aligned}$$

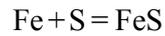
Константа равновесия Al₂O₃ в жидкой фазе:

$$\begin{aligned} 2\text{Al} + 3\text{O} &= \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \log K &= 64000/T - 20,57(l) \\ \Delta G^\circ &= -1225000 + 393,8T \end{aligned}$$

Константа равновесия SiO₂ в твердой и жидкой фазах:

$$\begin{aligned} \text{Si} + 2\text{O} &= \text{SiO}_2 \\ \log K &= -30000/T + 11,40(s) \\ \log K &= 30720/T - 11,78(l) \\ \Delta G^\circ &= -576440 + 218,2T \end{aligned}$$

Константа рівноваги FeS в твердій і рідкій фазах:

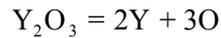


$$\log K = 339/T + 2,57(l)$$

$$\log K = -1376/T + 3,74(s)$$

$$\Delta G^\circ = 154900 - 56,9T$$

Константа рівноваги Y₂O₃ в твердій і рідкій фазах:

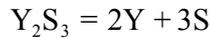


$$\lg K = -67028/T + 20,19(l)$$

$$\lg K = -71400/T + 21,81(s)$$

$$\Delta G^\circ = 1793000 - 658T$$

Константа рівноваги Y₂S₃ в твердій фазі:



$$\lg K = -61190/T + 23,10(s)$$

$$\Delta G^\circ = 1171000 - 441T$$

Аналіз результатів досліджень. Для моделювання процесу утворення Y₂O₃ і Y₂S₃ була вибрана конструкційна марка сталі, хімічний склад якої представлений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сталі [мас. %]

Компонент	C	Mn	Si	P	Cr	Ni	N	S
Мас. %	0,054	0,05	0,23	0,007	0,05	0,03	0,005	0,01

Для проведення моделювання було вибрано декілька різних концентрацій іттрію і алюмінію. Вміст інших елементів зберігався на рівні згідно таблиці 1.

Відсотковий вміст іттрію і алюмінію наведено в таблиці 2, а вміст заліза зрівноважено до 100%.

Таблиця 2

Відсотковий вміст іттрію і алюмінію в сталі [мас. %]

Сталь №	%Y	%Al
1	0,005	0,02
2	0,005	0,015
3	0,005	0,01
4	0,005	0,005
5	0,01	0,02
6	0,01	0,015
7	0,01	0,01
8	0,01	0,005
9	0,02	0,02
10	0,02	0,015
11	0,02	0,01
12	0,02	0,005

Следует отметить, что процесс формирования неметаллических включений в изучаемой стали непосредственно зависит от содержания в ней иттрия и алюминия. Кроме того, большое значение имеет концентрация кислорода, которая снижается в процессе раскисления стали. Для моделирования было выбрано различное процентное содержания кислорода, которое варьируется в пределах от 0,0005% до 0,03%. Результаты расчёта приведены на рисунках 1-12.

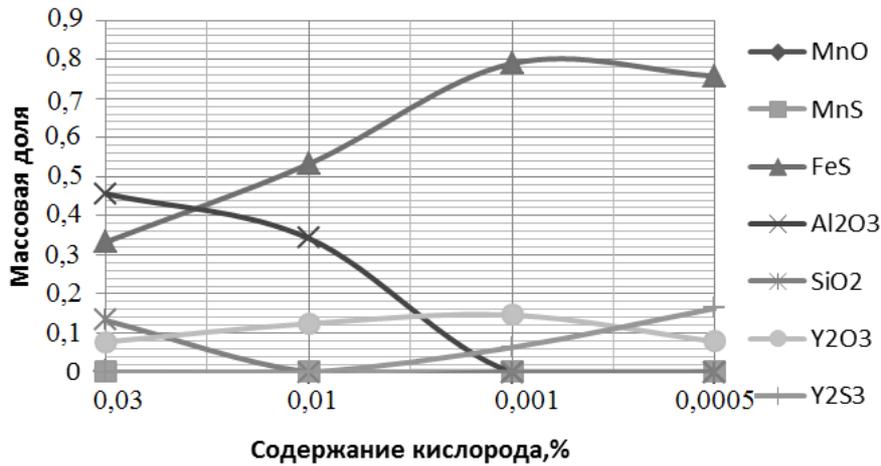


Рис. 1 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 1

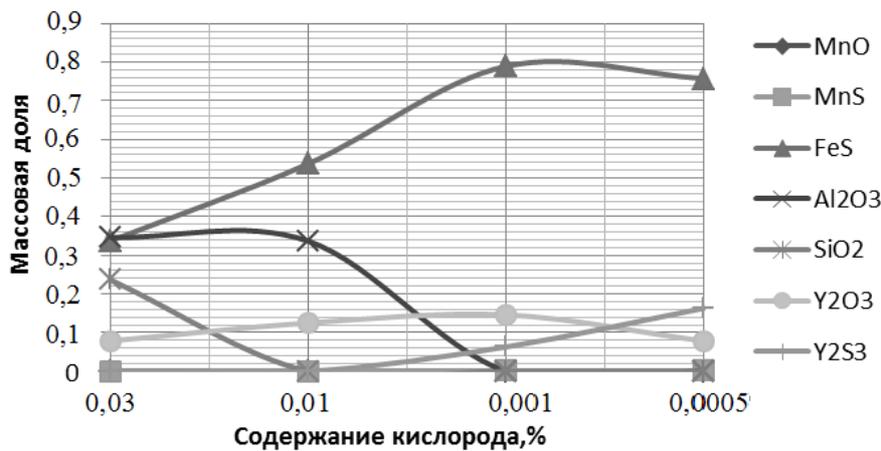


Рис. 2 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 2

Сравнение результатов, показанных на рис. 1, 5, 9; 2, 6, 10; 3, 7, 11; 4, 8, 12, позволяет получить более чёткое представление о влиянии иттрия на формирование неметаллических включений в жидкой стали.

На основании полученных результатов моделирования и расчёта были построены диаграммы. На рис. 5-8 стоит обратить внимание на то, что при введении 0,01% иттрия и содержании кислорода равным 0,03%, происходит формирование неметаллического включения Y₂O₃, содержание которого составляет 0,015% масс. При снижении концентрации кислорода до 0,01% в ходе обработки содержание оксида иттрия возрастает и принимает максимальное значение, равное 0,22%. Дальнейшее снижение содержания кислорода в изучаемой стали сопровождается снижением содержания Y₂O₃ и началом образования сульфида иттрия. Максимальное значение сульфида иттрия достигается при %O = 0,0005. Кроме того следует отметить изменение содержания сульфида железа FeS.

На рис. 9-12 картина изменения содержания неметаллических включений выглядит иначе, чем на рис. 1-8. При концентрации иттрия 0,02% и кислорода 0,03% содержание Y₂O₃ равно 0,3%. При снижении концентрации кислорода в жидкой стали содержание неметаллических включений Y₂O₃ возрастает и достигает максимального значения, равного 0,41%.

Наиболее заметным отличием от графиков 1-8 является отношение между линиями, указывающими количество Y_2S_3 и FeS . Концентрация сульфида иттрия резко возрастает от $\%O = 0,01$ и достигает своего максимального значения, равного $0,9\%$, при содержании кислорода $0,005\%$. Процесс формирования неметаллических включений FeS имеет обратный характер: количество этих включений снижается от $0,45$ при $\%O = 0,01$ практически до 0 при $\%O = 0,0005$.

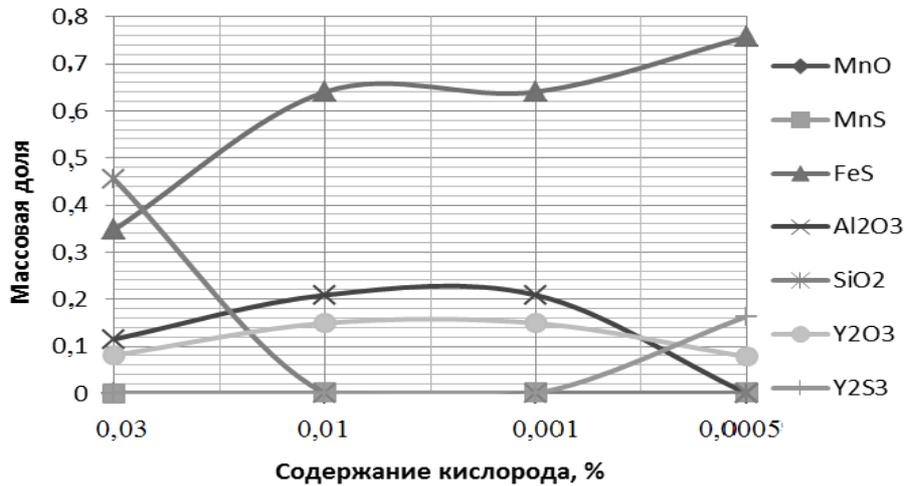


Рис. 3 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 3

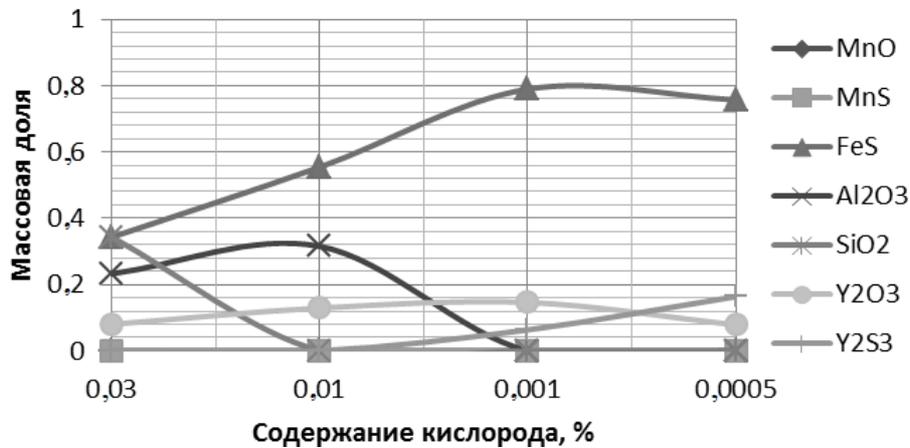


Рис. 4 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 4

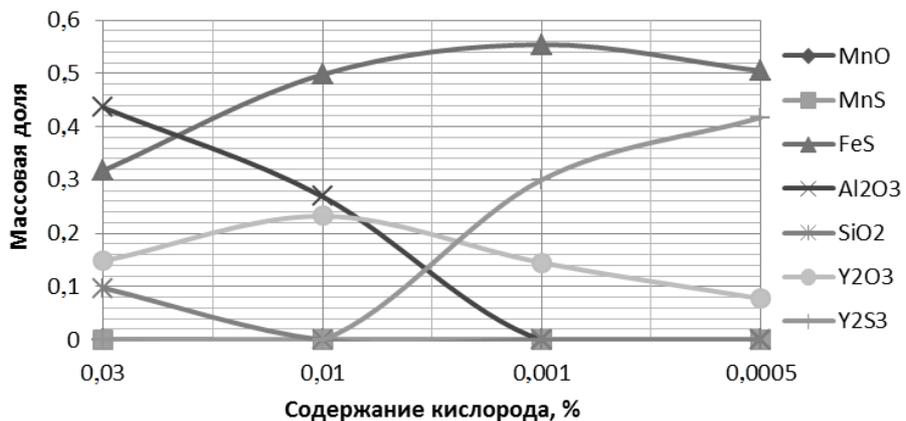


Рис. 5 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 5

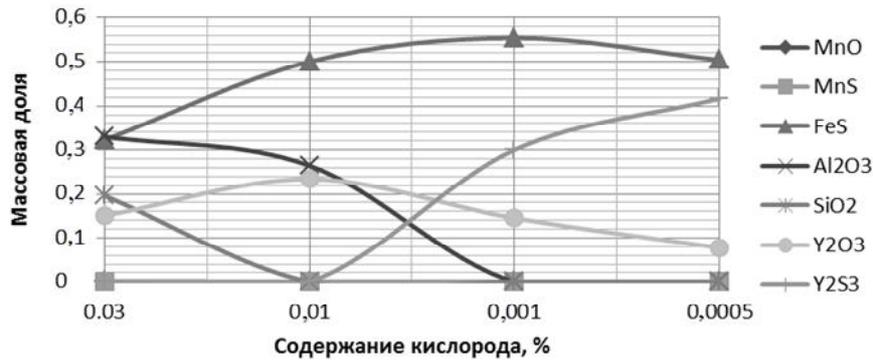


Рис. 6 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 6

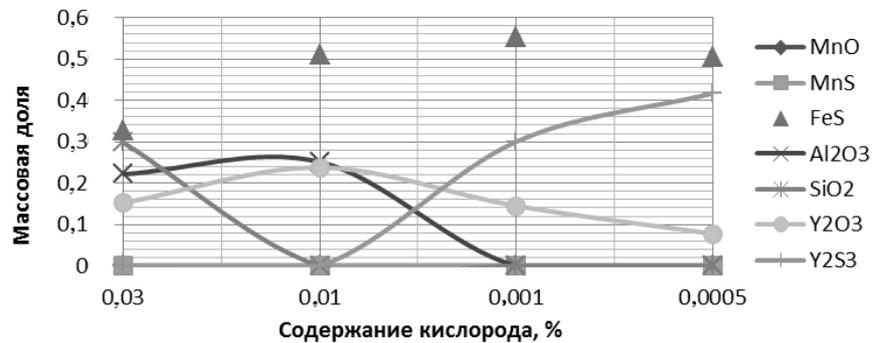


Рис. 7 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 7

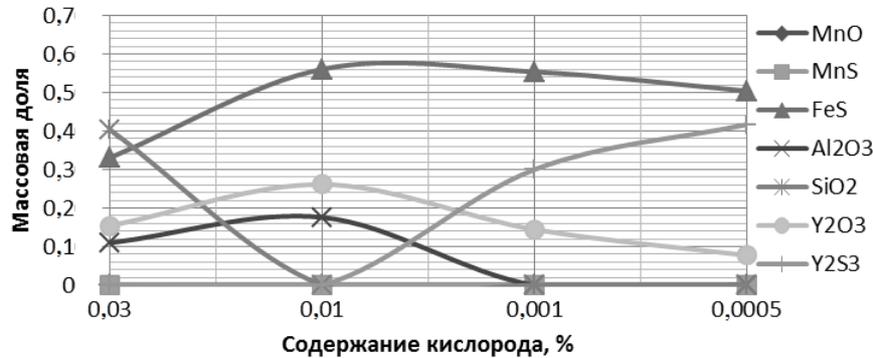


Рис. 8 – Зависимость образования неметаллических для стали № 8

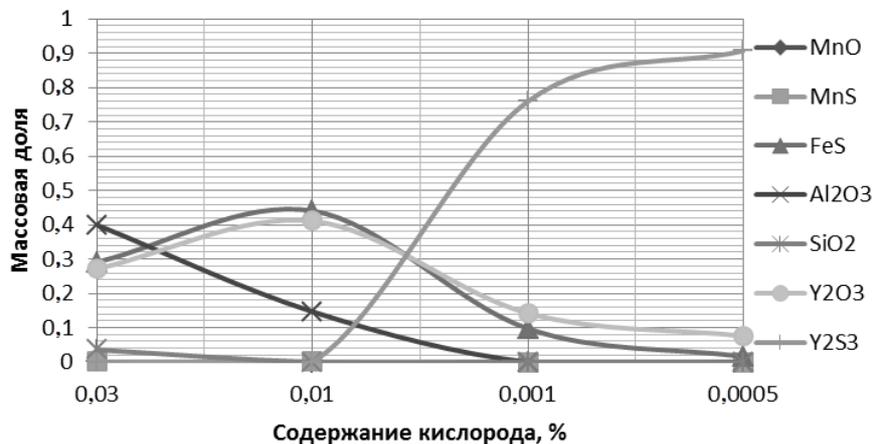


Рис. 9 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 9

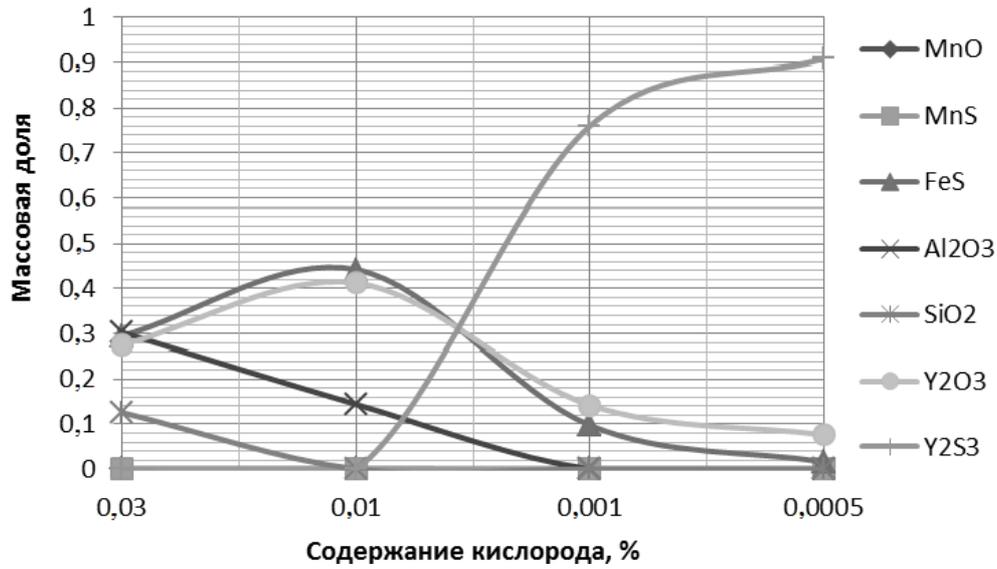


Рис. 10 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 10

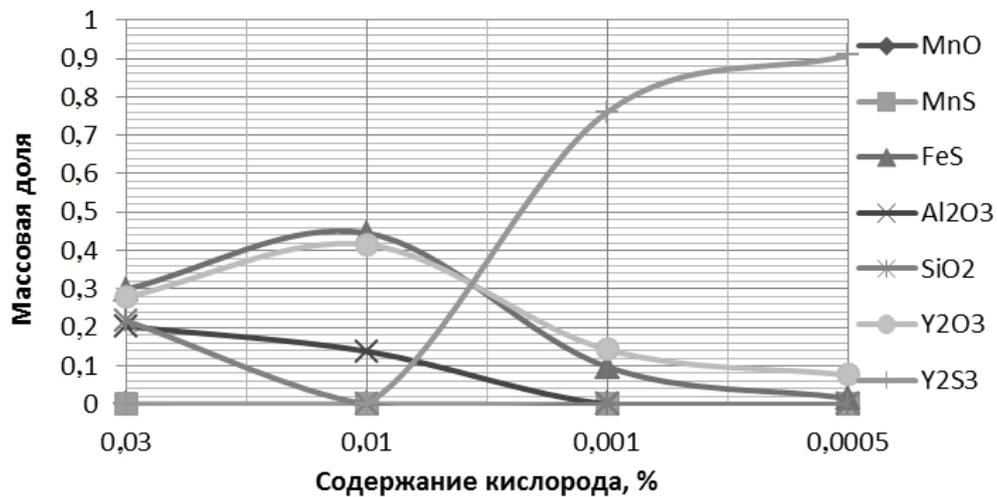


Рис. 11 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 11

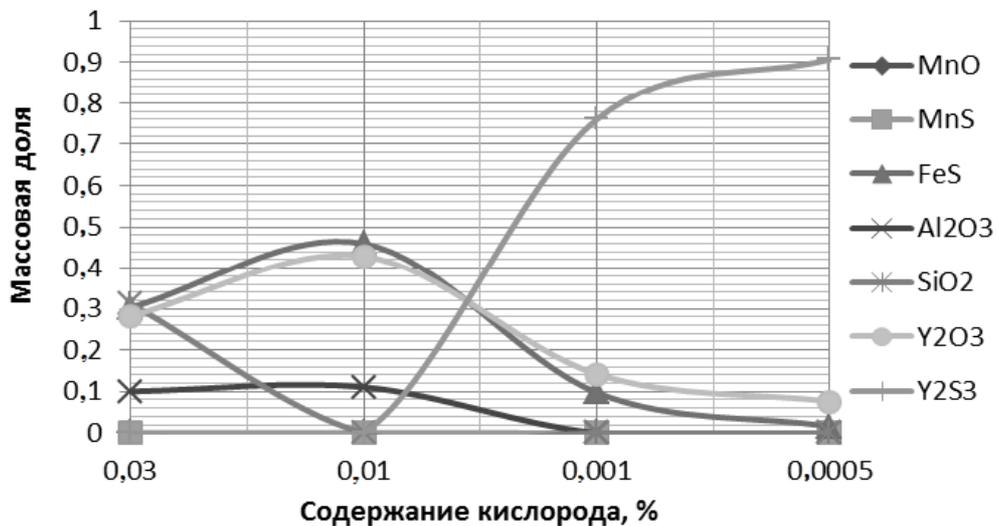


Рис. 12 – Зависимость образования неметаллических включений для стали № 12

Выводы:

1. В процессе внепечной обработки часть продуктов раскисления переходит в шлак, а остальные выступают в виде неметаллических включений, которые влекут за собой ухудшение механических свойств стали. Целью ограничения анизотропии пластических свойств является модифицирование химического состава неметаллических включений при помощи иттрия.

2. Для обеспечения присутствия иттрия в виде микрочастиц необходим его определённый избыток по отношению к равновесному содержанию. Химическое сродство иттрия к кислороду больше, чем у алюминия и кремния, а к сере – больше, чем у марганца.

3. Его действие заключается в вытеснении Al, Si, Mn из неметаллических включений.

4. Также результатом добавки этого материала является образование мелкодисперсных оксидных и сульфидных выделений с малой склонностью к пластической деформации. Эти выделения формируются в процессе рафинирования и кристаллизации стали.

5. Во избежание потерь иттрия необходимо вводить этот элемент на конечном этапе производства стали, после предварительной десульфурации и полного раскисления. В этом случае потери иттрия в виде неметаллических включений будут наименьшими, и, в тоже время, будет сохранён его модифицирующий эффект.

Список использованных источников:

1. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel / C. Nunes, J. Dille, J.-L. Delplancke, L.H. de Almeida // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, Issue 9. – Pp. 1553-1556.
2. Holtzer M. Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza. Podstawy fizykochemiczne / M. Holtzer. – Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013. – 570 s.
3. Iwanciw J. Simulation of oxygen and nitrogen removal from steel by means of titanium and aluminum / J. Iwanciw, D. Podorska, J. Wypantowicz // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2011. – Vol. 56, Issue 3. – Pp. 635-644.
4. 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.
5. Hallstedt B. Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃ / B. Hallstedt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75, Issue 6. – Pp. 1497-1507.
6. Phase Equilibria of the MnO-SiO₂-CrO_x System at 1873 K under Controlled Oxygen Partial Pressure / M. Tanahashi, N. Futura, C. Yamauchi, T. Fujisawa // *ISIJ International*. – 2001. – № 41(11). – Pp. 1309-1315.
7. Kobayashi S. Thermodynamic Fundamentals for Alumina-content Control of Oxide Inclusions in Mn-Si Deoxidation of Molten Steel / S. Kobayashi // *ISIJ International*. – 1999. – Vol. 39, № 7. – Pp. 664-670.
8. Михайлов Г.Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 2. Диаграммы состояния оксидных систем с Y₂O₃ / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия : Metallurgy*. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 5-10.
9. Wypantowicz J. Control of chemical composition of oxide-sulfide inclusions during deoxidation of steel with manganese, silicon and titanium / J. Wypantowicz, D. Podorska // *Metallurgy-Metallurgical Engineering News*. – 2006. – № 3. – Pp. 91-96.
10. Iwanciw J. Modeling of oxide precipitates chemical composition during steel deoxidation / J. Iwanciw, D. Podorska, J. Wypantowicz // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2011. – Vol. 56, № 4. – Pp. 999-1005.
11. Calculation of oxide inclusions composition in the steel deoxidized with Mn, Si, and Ti / D. Podorska, P. Drożdż, J. Falkus, J. Wypantowicz // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2006. – Vol. 51, Issue 4. – Pp. 581-586.

Bibliography:

1. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel / C. Nunes, J. Dille, J.-L. Delplancke, L.H. de Almeida // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, Issue 9. – Pp. 1553-1556.
2. Holtzer M. Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza. Podstawy fizykochemiczne / M. Holtzer. – Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013. – 570 s. (Pol.)
3. Iwanciw J. Simulation of oxygen and nitrogen removal from steel by means of titanium and alu-

- minum / J. Iwanciw, D. Podorska, J. Wypantowicz // Archives of Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 56, Issue 3. – Pp. 635-644.
4. 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.
 5. Hallstedt B. Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃ / B. Hallstedt // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, Issue 6. – Pp. 1497-1507.
 6. Phase Equilibria of the MnO-SiO₂-CrO_x System at 1873 K under Controlled Oxygen Partial Pressure / M. Tanahashi, N. Futura, C. Yamauchi, T. Fujisawa // ISIJ International. – 2001. – № 41(11). – Pp. 1309-1315.
 7. Kobayashi S. Thermodynamic Fundamentals for Alumina-content Control of Oxide Inclusions in Mn-Si Deoxidation of Molten Steel / S. Kobayashi // ISIJ International. – 1999. – Vol. 39, № 7. – Pp. 664-670.
 8. Mikhailov G.G. Thermodynamic simulation of phase equilibria with oxide systems containing rare earth-metals, Report 2. Phase diagrams of oxide systems with Y₂O₃ / G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets // Bulletin of South Ural State University. Section : Metallurgy. – 2014. – Vol. 14, № 4. – Pp. 5-10. (Rus.)
 9. Wypantowicz J. Control of chemical composition of oxide-sulfide inclusions during deoxidation of steel with manganese, silicon and titanium / J. Wypantowicz, D. Podorska // Metallurgy-Metallurgical Engineering News. – 2006. – № 3. – Pp. 91-96.
 10. Iwanciw J. Modeling of oxide precipitates chemical composition during steel deoxidation / J. Iwanciw, D. Podorska, J. Wypantowicz // Archives of Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 56, № 4. – Pp. 999-1005.
 11. Calculation of oxide inclusions composition in the steel deoxidized with Mn, Si, and Ti / D. Podorska, P. Drożdż, J. Falkus, J. Wypantowicz // Archives of Metallurgy and Materials. – 2006. – Vol. 51, Issue 4. – Pp. 581-586.

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

Статья поступила 02.05.2016