

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИРКОНИЯ
НА КАРБОНИТРИДООБРАЗОВАНИЕ В МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**А. И. Троцан, д. т. н., проф., В. В. Каверинский, вед. инж., асп.,
И. Л. Бродецкий, к. т. н., с. н. с.**

Институт проблем материаловедения НАН Украины

Постановка проблемы. Для микролегирования качественных низкоуглеродистых сталей обычно используют сильные карбидообразующие элементы - Ti, Nb, V и реже Zr, которые контролируют процесс упрочнения металла при выделении карбидов и карбонитридов из твёрдого раствора, причем скорость их выделения и степень дисперсности связаны с температурой и составом образующихся частиц [1–3]. В ряде случаев применяют и микролегирование азотом для стимулирования образования нитридов [4; 5], чему в определенной степени способствует азот, содержащийся в стали в виде примеси.

Применение в настоящем исследовании методов математического моделирования, позволяющих ускорить и уточнить физико-химические расчёты при определении температурных интервалов образования карбонитридов и характера изменения их состава, а также оценить влияние выделения соединений одних элементов на процессы карбонитридообразования других в комплексно микролегированных сталях представляют как научный, так и практический интерес.

Анализ последних исследований и публикаций. Процессы термодинамики [2;5-7] и кинетики [1; 5; 8] карбидо- и нитридообразования являются актуальным вопросом, изучаемым рядом исследователей на протяжении многих лет. Выделение избыточных фаз из твёрдых растворов исследовалось преимущественно экспериментально, хотя в последние годы стали появляться и теоретические работы [7]. Следует отметить, что в большинстве случаев рассматривалось образование либо нитрида, либо карбида только одного элемента, хотя больший практический интерес представляет рассмотрение процесса выделения карбонитридов в комплексно микролегированных сталях с учетом взаимного влияния карбо- и нитридообразующих элементов. В работе [9] нами рассматривались процессы модифицирования сталей тугоплавкими дисперсными частицами карбидов и нитридов Ti, Nb, Zr и было показано, что значительная доля материала этих частиц переходит в раствор, тем самым дополнительно микролегируя металл. Следовательно, модифицирование может способствовать не только измельчению литой структуры, но и дисперсионному упрочнению за счёт выделения карбонитридов из пересыщенного твёрдого раствора. В работе [10] авторами были рассмотрены процессы карбонитридообразования, однако взаимное влияние карбо- и нитридообразующих элементов в ней не учитывалось, а рассчитывались лишь температуры начала образования карбонитридов без учета изменения их состава по мере выделения.

Цель работы – определение с использованием методов математического моделирования влияния содержания Zr на температурные интервалы образования и состав выделяющихся карбонитридов Nb, V и Ti в стали 10Г2ФБ.

Изложение основного материала и обсуждение результатов. В основе математической модели лежит метод расчёта, базирующийся на физико-химических принципах, изложенных в [11] и использованный нами ранее в работе [10]. Опираясь на указанный метод расчёта, создали конечноразностную модель образования карбонитридов при охлаждении металла. Вычисления выполняются на каждом шаге расчёта для всех имеющихся в стали сильных карбо- и нитридообразующих элементов. Параллельно выполняется балансовый расчёт изменения состава твёрдого раствора. На каждом последующем шаге расчёта условия выделения карбонитридов отличаются, в частности изменяются коэффициенты активности элементов. Применение указанного метода расчёта позволило учесть влияние выделения более высокотемпературных карбонитридов на равновесные температурные интервалы образования и составы более низкотемпературных.

Zr в сталях является сильным карбонитридообразователем, но в данной работе он рассмотрен также в несколько другом аспекте, а именно с учетом его способности влиять на процессы выделения соединений других элементов. При образовании карбонитрида Zr расходуется C, N и сам Zr; следовательно, происходит перераспределение C и N между карбо- и нитридообразующими элементами и изменяются условия выделения их соединений.

В качестве примера рассмотрим сталь 10Г2ФБ следующего состава: C – 0,08 %, Mn – 1,48 %, Si – 0,25 %, S – 0,004 %, P – 0,011 %, Cr – 0,04 %, Ni – 0,03 %, Cu – 0,06 %, Ti – 0,013 %, Al – 0,03 %, Nb – 0,032 %, V – 0,064 %, N – 0,007 %. Рассчитаем процессы выделения карбонитридов при различных содержаниях Zr: 0 % (гипотетический случай полного отсутствия в стали примеси Zr); 0,001 %; 0,005 %; 0,010 %.

На рисунке 1 (а) представлены графики изменения состава карбонитрида Nb по мере его выделения в процессе охлаждения металла. При отсутствии в стали Zr или при очень низком его содержании (~0,001 %) на кривой изменения состава имеются максимум и минимум. Такой ход кривых объясняется высокой чувствительностью карбонитрида ниобия к изменению соотношения содержания Nb и N в твёрдом растворе, которое формируется процессами выделения его собственных карбонитридов, а также соединений Ti и V.

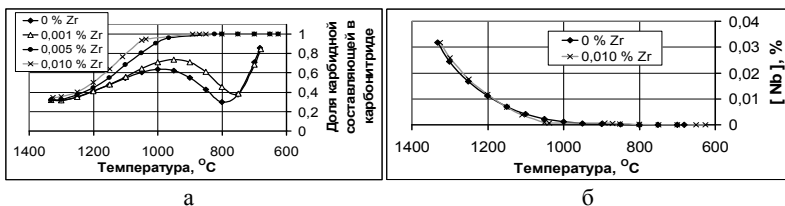


Рис. 1. Влияние Zr на температурную зависимость состава карбонитридов Nb (а) и на характер изменения содержания Nb в твёрдом растворе (б)

До определенного момента N из твёрдого раствора расходуется на образование карбонитридов Nb и Ti. Снижение его концентрации приводит к возрастанию карбидной доли в карбонитриде Nb. При температурах порядка 1000...900 °C значительная часть Ti связывается в карбонитриды с сильным преобладанием нитридной составляющей. Интенсивность их выделения падает (см. рис. 2(б) ниже), уменьшается и расход N на их образование. Вследствие указанных процессов в определённый момент соотношение N, C и Nb в твёрдом растворе начинает изменяться так, что относительная доля карбидной составляющей в карбонитриде ниобия начинает падать. Это выражается максимумом на кривой (рис. 1 а). С началом выделения карбонитридов V азот начинает сходиться на их образование, что провоцирует новое возрастание карбидной составляющей в карбонитриде Nb. Из представленной на рис. 1(а) системы кривых видно, что влияние Zr на изменение состава карбонитридов Nb достаточно существенное. Даже небольшие содержания Zr (~0,001 %) увеличивают долю карбидной составляющей в карбонитриде Nb (особенно в среднем интервале температур). При содержании Zr 0,005 % и более вследствие того, что часть N связывается в карбонитриды Zr, в нижнем интервале температур возможно выделение NbC.

Из рисунка 1 (б) видно, что Zr в стали почти не влияет на изменение содержания Nb в твёрдом растворе и, следовательно, на интенсивность выделения карбонитридов Nb. Большая часть Nb связывается в карбонитриды при температурах выше 1000 °C; количество более низкотемпературных карбонитридов и/или карбидов мало. Расчёты показали, что при 0,010 % Zr масса высокотемпературных (1326... 1037 °C) карбонитридов Nb составит ~ 393 мг/кг, масса NbC, выделившегося ниже 890 °C ~ 8,3 мг/кг. Количество выделяющихся низкотемпературных карбидов Nb имеет тенденцию расти с повышением содержания Zr: так, при меньшем его содержании (0,005 %) количество их составляет всего ~2,6 мг/кг.

Влияние Zr на выделение карбонитридов Ti, показанное на рис. 2, имеет несколько иной вид. При отсутствии или крайне низком содержании Zr титан образует карбонитрид с сильным преобладанием нитридной составляющей (примерно $TiC_{0,999}N_{0,001}$).

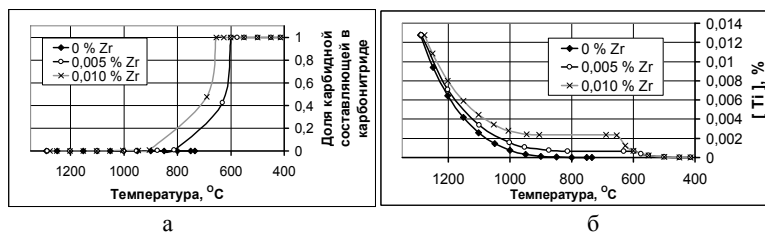


Рис. 2. Влияние Zr на температурную зависимость состава карбонитридов Ti (а) и на характер изменения содержания Ti в твёрдом растворе (б)

При повышенном содержании Zr забирает на себя часть азота и при низких температурах возможно образование TiC (рис. 2 а). С увеличением кон-

центрации Zr меньшая доля Ti связывается в высокотемпературный нитрид и растёт доля карбида (рис. 2 б). При содержании Zr 0,005 %, как показывают расчёты, количество карбонитрида Ti с нитридным преобладанием составляет ~159 мг/кг, а карбида немногим более 8 мг/кг, при увеличении содержания Zr до 0,010 % количество высокотемпературных нитридов Ti составит ~137 мг/кг, а карбида ~29 мг/кг. С возрастанием содержания Zr, убывание концентрации Ti в твёрдом растворе за счёт нитридообразования становится более плавным, а температура начала выделения TiC возрастает.

Влияние Zr на выделение соединений V не столь сильно. Можно лишь отметить, что при низком его содержании возможно образование некоторого количества более высокотемпературного карбонитрида V (рис 3 а).

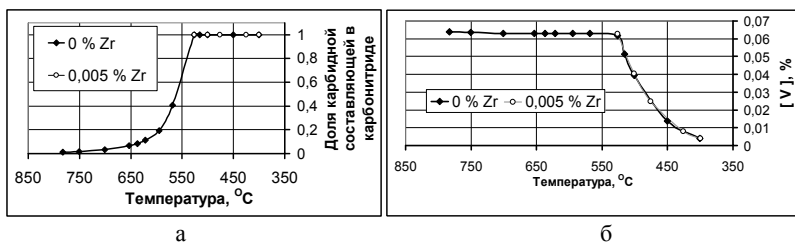


Рис. 3. Влияние Zr на температурную зависимость состава карбонитридов V (а) и на характер изменения содержания V в твёрдом растворе (б)

Количество этого карбонитрида, выделяющегося при температурах ~780...525 °С, незначительно (рис. 3б) и составляет ~14 мг/кг. Количество более низкотемпературных карбидов составляет при этом ~728 мг/кг (при полном отсутствии Zr). Уже при 0,005 % Zr образование карбонитридов V не реализуется. Дальнейшее увеличение содержания Zr до 0,010 % не оказывает значительного влияния на процессы образования VC.

Следует отметить, что цирконий сам также образует карбонитриды. При низком его содержании (0,001 %), как показывают результаты математического моделирования, в составе карбонитрида преобладает нитридная составляющая, а температурный интервал выделения составляет 1166...827 °С. С повышением концентрации Zr температура начала выделения его соединений возрастает до 1329 °С при 0,005 % и до 1378 при 0,010 %. При этом доля карбидной составляющей в нём возрастает и становится возможным выделение карбида циркония при температурах ниже 533 °С при 0,005 % Zr и ниже 608 °С при 0,010 % Zr.

Выводы

Методом математического моделирования проведен анализ влияния различных содержаний циркония на процессы карбонитридообразования в стали 10Г2ФБ. Рассчитаны температурные интервалы образования карбонитридов Nb, Ti, V, Zr и показано изменение их состава в процессе выделения.

Установлено, что наличие в стали циркония не только приводит к образованию собственных карбонитридов, но и оказывает определенное воздействие на выделение соединений других карбо- и нитридообразующих элементов. В

частности, наблюдается значительное влияние Zr на состав карбонитридов Nb и изменение интенсивности выделения нитридов Ti. Повышение содержания Zr до ~0,005 в стали 10Г2ФБ способно инициировать выделение некоторого количества практически чистых низкотемпературных карбидов Nb или Ti и существенно сократить выделение относительно высокотемпературных карбонитридов V.

Показано, что цирконий в стали, помимо образования собственных карбонитридов, может быть использован для управления процессами выделения карбонитридов основных микролегирующих элементов.

Список использованных источников

1. Матросов М.Ю. Исследование микроструктуры микролегированной нибием трубной стали после различных режимов контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением./М.Ю. Матросов, Л.И. Эфрон, А.А. Кичкина, И.В. Лясоцкий //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. –№3. – С. 44 – 49.
2. Гольдштейн М. И. Растворимость фаз внедрения при трмической обработк стали. / М. И. Гольдштейн, В. В. Попов – М.: Металлургия, 1989. – 200 с.
3. Гольдштейн М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачёв, Ю. Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
4. Рябцев А. Д. Легирование металла азотом из газовой фазы в процессе ЭШП / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун, и др. // Современная электрометаллургия. – 2003. – №4. – С. 3 – 8.
5. Бабаскин Ю. З. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой /Ю. З. Бабаскин, С. Я. Щипицин, И. Ф. Кирчу.–К.:Наукова думка, 2005. – 258 с.
6. Диаграммы двойных и многокомпонентных систем на основе железа: [справочник под редакцией Банных О. А., Дрица М. Е.]. М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
7. Горбачев И. И. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Ti и Nb / И. И. Горбачев, В. В. Попов, А. Ю. Пасынков // Физика металлов и материаловедение. – 2012. – №7. – С. 727 – 735.
8. Термическая и термомеханическая обработка стали: [сб. науч. трудов / науч. ред. Узлов И. Г. и др.].–М.: Институт чёрной металлургии, 1984. – 208 с.
9. Троцан А. И. Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский. – Саарбрюккен: Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing. GmbH & Co. KG», 2012. -182 с.
10. Троцан А. И. Расчёт параметров образования упрочняющих фаз при микролегировании стали карбонитридообразующими элементами /А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И.Л. Бродецкий//Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. - Днепропетровск.- ПГАСА, 2012.- Вып. 63.- С. 40-44.
11. Григорян В.А. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов./В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Понаморенко и др.-М.: Металлургия, 1989.-288 с.