

**РАСЧЁТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ
ФАЗ ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ СТАЛИ
КАРБОНИТРИДООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

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

Институт проблем материаловедения НАН Украины

Постановка проблемы. В низкоуглеродистых микролегированных сталях значительную роль в упрочнении и структурообразовании играет выделение карбидов, нитридов и карбонитридов из твёрдого раствора [1, 2]. Однако вопрос об оптимальных количествах и соотношении карбонитридообразующих элементов, вводимых в различные марки стали, является недостаточно исследованным и ответы на него у разных авторов различны. Так как скорость выделения и степень дисперсности частиц связана с температурой расплава и составом выделяющейся упрочняющей фазы [3], то интерес представляет изучение указанных вопросов для различных марок сталей. В качестве микролегирующих карбонитридообразующих элементов в данной работе рассмотрены Ti, Nb, V, Zr, а для стимулирования образования нитридов – азот [4]. Применение в настоящем исследовании современной компьютерной техники позволило относительно быстро и с достаточным уровнем достоверности осуществить трудоёмкие физико-химические расчёты для оценки условий образования и состава карбонитридов в сталях различного состава.

Анализ последних исследований и публикаций. В ряде наших предыдущих работ [5–7] рассматривались процессы модифицирования сталей тугоплавкими дисперсными частицами карбидов и нитридов Ti, Nb, Zr определенных размеров. Было показано, что значительная доля материала этих частиц переходит в раствор, тем самым как бы дополнительно микролегируя металл. Таким образом, модифицирование может способствовать не только измельчению литой структуры за счёт образования дополнительных центров кристаллизации, но в ряде случаев, и дисперсионному упрочнению за счёт выделения карбонитридов из пересыщенного твёрдого раствора. Кроме того, карбонитридные выделения препятствуют росту зерна аустенита при нагреве [8]. Следовательно, целесообразным представляется рассмотреть влияние модифицирования на процессы выделения карбонитридов в твёрдом состоянии, не затронутые нами в предыдущих работах.

Цель работы – расчёт температуры начала образования и химического состава карбонитридов в сталях для повышения эффективности микролегирования и модифицирования их Ti, Nb, V, Zr.

Изложение основного материала и обсуждение результатов. Типы и состав, выделяющихся карбонитридов и температуры их образования оценивались путём физико-химических расчётов. При этом карбонитрид представлялся как взаимный раствор соответствующего карбида и нитрида [9]. Рассматривалось равновесие реакций образования карбидов и нитридов для всех сильных карбонитридообразующих элементов, содержащихся в данной стали.

Учитывалась температурная и концентрационная зависимость коэффициентов активности легирующих элементов и примесей в стали. Температурная зависимость коэффициента активности азота описывалась уравнением Чипмана и Корригана [9]. Зависимость коэффициентов активности углерода и карбонитридообразующих элементов определялась из теории квазирегулярных растворов [3, 9]. Значения коэффициентов активности при стандартных металлургических условиях (1873°K) находились, используя справочные данные о параметрах взаимодействия первого и второго порядка и данные о химическом составе стали. Температурная зависимость констант равновесия реакций образования каждого из возможных в стали карбидов и нитридов определялась исходя из температурной зависимости изменения энергии Гиббса при протекании данной реакции. Изменение энергии Гиббса находилось по методу, описанному в работе [9].

Для итерационного решения систем уравнений, описывающих условия образования карбонитридов, была разработана соответствующая компьютерная программа, которая включает в себя автоматически используемые базы данных термодинамических свойств рассматриваемых соединений и параметров взаимодействия первого и второго порядка.

Сопоставив рассчитанную температуру начала выделения карбонитридов с диаграммой состояния Fe-C можно оценить, в каких условиях будет происходить выделение того или иного карбонитрида в стали указанного состава: из жидкости на много выше ликвидуса, между ликвидусом и солидусом, из твёрдого раствора (в высоко или низкотемпературной области).

В качестве примера рассмотрим сталь 20 и рельсовую сталь К76, микролегируемые Ti, Nb, V и Zr. Марочный состав стали 20: C – 0,17...0,24 %, Mn – 0,17...0,37 %, Si – 0,35...0,65 %, P < 0,025 %, S < 0,04 %, Ni < 0,25 %, Cu < 0,25 %, As < 0,08 %; стали К76: C – 0,71...0,82 %, Mn – 0,75...1,15 %, Si – 0,25...0,60 %, P < 0,025 %, S < 0,025 %, Al < 0,025. На рис. 1 показаны построенные с помощью разработанной компьютерной программы графики, описывающие влияние добавок Ti, Nb, V, Zr и N на температуру начала образования соответствующих карбонитридов в стали 20; на рис. 2 – в стали К76.

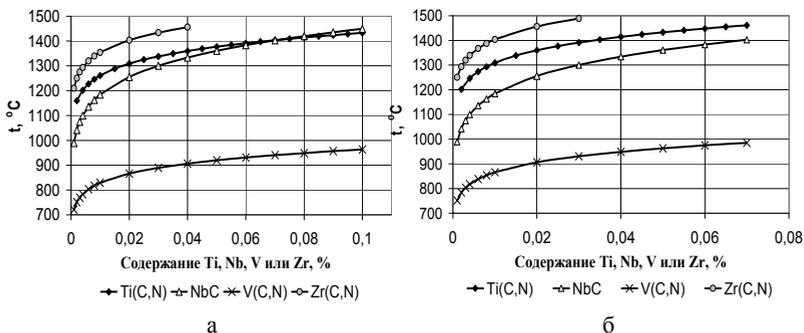


Рис. 1. Влияние содержания Ti, Nb, V, Zr и N на температуру начала образования карбонитридов в стали 20 при 0,005 % N (а) и 0,010 % N (б).

Графики на рисунке 2 приведены только для содержания 0,005 % N, так как его концентрация в стали K76 ограничена.

Расчёты показали, что карбонитриды Ti, V и Zr в микролегированной стали 20 представляют собой скорее нитриды с небольшой примесью углерода. Доля углерода в карбонитриде возрастает при повышении содержания в стали карбонитридообразующего элемента и уменьшается при повышении содержания в ней азота, хотя во всех рассмотренных случаях остаётся низкой. Ниобий в рассмотренном диапазоне концентраций Nb и N в стали 20 образует практически чистый карбид. В более высокоуглеродистой стали K76 доля углерода в карбонитридах Ti, V и Zr заметно выше, особенно для V(C,N), но всё равно в составе карбонитрида преобладает нитрид.

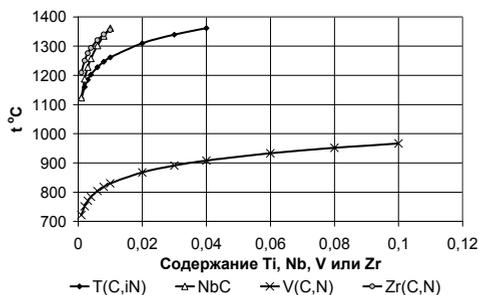


Рис. 2. Влияние содержания Ti, Nb, V, Zr и N на температуру начала образования карбонитридов в рельсовой стали K76 при 0,005 % N.

Линии на рисунках 1, 2 фактически являются границами твёрдого раствора, в области ниже которых возможно равновесное существование соответствующего карбонитрида. Из рисунков видно, что с повышением содержания Ti, Nb, V, Zr температуры начала выделения всех карбонитридов возрастают. Увеличение содержание N в стали приводит к повышению температуры начала выделения карбонитридов Ti, V и Zr. В случае Nb, образующего в данном случае почти чистый карбид, эта температура мало зависит от содержания в стали азота. Температуры начала выделения карбонитридов Ti, V и Zr мало различаются в сталях 20 и K76, тогда как для NbC они существенно разнятся.

Наиболее высокотемпературными, согласно нашим расчётам, в микролегированной стали 20 являются карбонитриды циркония. Даже при незначительном (менее 0,01 %) содержании Zr, температура начала их выделения выше 1300 °C. Большие концентрации циркония могут привести к образованию грубых высокотемпературных неметаллических включений (в том числе, выделяющихся из жидкого состояния). В стали K76, температура солидуса которой заметно ниже, предельные концентрации Zr должны быть ещё меньше (0,005 – 0,007%). Это делает сомнительной целесообразность применение циркония и его соединений в качестве микролегирующих добавок и модификаторов в углеродистых сталях.

Наиболее низкотемпературные (температура начала выделения ~750 – 950 °C) карбонитриды образует ванадий. Они выделяются при температурах

ниже окончания пластической деформации и могут выступать в качестве эффективных дисперсионных упрочнителей. Однако, согласно работам [5,6] карбиды и нитриды ванадия малозффективны как тугоплавкие дисперсные инокуляторы, образующие дополнительные центры кристаллизации, вследствие низкой устойчивости данных соединений в жидкой стали. Таким образом, целесообразным представляется комплексное модифицирование расплавов стали, сочетающее ввод дисперсных малорастворимых частиц нитридов титана (способных при определенных условиях образовывать дополнительные центры кристаллизации [5-7]) и микролегирование ванадием (в том числе и ввод VC или VN).

Карбид ниобия в стали 20 выделяется при более низких температурах, чем карбонитриды титана, что особенно заметно при повышенном содержании азота и низких концентрация карбонитридообразующего элемента. Однако при содержании Nb более 0,07% и азота на уровне 0,005% температура начала образования NbC становится близкой (и даже большей) к таковой для карбонитрида титана (при аналогичном уровне содержания Ti).

Ниобий, как видно из графиков рис. 1,2, образующий более низкотемпературные карбиды, температура начала выделения которых, кроме того, мало зависит от колебаний содержания азота в стали, более приемлем как микролегирующий элемент для низкоуглеродистой стали, а его карбид или нитрид (в зависимости от содержания углерода в стали) более эффективен, как тугоплавкий инокулятор в сравнении с титаном и его соединениями [5]. Кроме того в работе [10] показано, что обогащение границ зерен ниобием и, соответственно, образование в них охрупчивающих выделений карбонитридов ниобия практически не наблюдается; при этом он более эффективно (по сравнению с титаном, или ванадием) обеспечивает измельчение зерен, что дополнительно подтверждает целесообразность использования ниобия для карбонитридного упрочнения.

В стали К76, содержащей 0,71 – 0,82 % C, NbC становится значительно более высокотемпературным карбидом, сравнимым с карбонитридом циркония (рис. 2). Следовательно ввод ниобия, как микролегирующего элемента в среднеуглеродистую рельсовую сталь, в отличии от низкоуглеродистой, представляется нецелесообразным. Для предотвращения грубых высокотемпературных выделений следует ограничить содержание ниобия в стали К76 на уровне ~0,007. Таким образом, оптимальным микролегирующим элементом для стали К76 является ванадий, в меньшей степени титан.

Выводы.

Рассчитаны температуры начала выделения из твёрдого раствора карбонитридов Ti, Nb, V, Zr разного состава в низкоуглеродистой стали 20 и среднеуглеродистой рельсовой стали К76.

Показано, что Ti, V, Zr в стали 20 образуют преимущественно нитриды, тогда как Nb образует карбид. Установлена нецелесообразность применения в ней Zr и его соединений в качестве тугоплавких инокуляторов. Показано, что использование в низкоуглеродистой стали ниобийсодержащих модификаторов (NbN и NbC) более эффективно по сравнению с TiN.

Установлено, что в рельсовой стали К76 оптимальным микролегирующим элементом является V, в меньшей степени Ti. Содержание в ней Nb и Zr следует ограничивать на уровне 0,005 – 0,007 %.

Использованная литература

1. Матросов М. Ю. Исследование микроструктуры микролегированной ниобием 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. Аскеров Х. А. Особенности выделения карбидной фазы при термомеханической обработке строительных сталей. / Х. А. Аскеров // *Строительство, материаловедение, машиностроение (Сборник научных трудов)*. – 2008. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/smm/SSh/2008_2/Statyi_tom2/22..pdf
3. Григорян В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – М.: *Металлургия*, 1987. – 210 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 электротехнология*. – 2003. – №4. – С. 3 – 8.
5. Троцан А. И. Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, Я.П. Карликова // *Вісник приазовського державного технічного університету*. - Маріуполь, 2011.– вип. 2 (23). – С.131-138
6. А.И. Троцан. Визначення оптимальних вихідних розміру і маси часток модифікатору методом скінчених різностей / А. І. Троцан, В.В. Каверинський, І.Л. Бродецький // *Металознавство та обробка металів* – №2.- 2011.–С. 54 – 57.
7. Исаев О. Б. Определение оптимальных размеров тугоплавких частиц, вводимых в расплав для модифицирования / О. Б. Исаев, А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2010. – №7. – С. 87 – 89.
8. Матросов Ю. И. Сталь для магистральных трубопроводов / Ю. И. Матросов, Д. А. Литвиненко, С. А. Голованенко. – М.: *Металлургия*, 1989. – 288 с.
9. Григорян В. А. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов. // В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко и др. – М.: *Металлургия*, 1989. – 288 с.
10. Бродецкий И.Л. О природе межзеренного излома и влиянии ниобия в сталях, упрочненных карбонитридообразующими элементами / Бродецкий И.Л., Троцан А.И., Белов Б.Ф., Крейденко Ф.С.// *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научных трудов*.- Вып.53. - Днепропетровск, ПГАСА.- 2010.- С. 24-28