

А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Моделирование карбонитридообразования в микролегированных сталях.

Прогнозирование влияния варьирования содержаний Al, Ti и Nb на выделение карбидов и нитридов в стали. Сообщение 2

С использованием разработанной компьютерной модели проведен анализ влияния изменения содержания Al, Ti и Nb на усреднённый состав карбидных и нитридных фаз, формирующихся в стали при различных температурах. Показана возможность определения режимов изотермической выдержки, обеспечивающих как выделение необходимого количества упрочняющей фазы заданного состава, так и перевод легирующих элементов из связанного в растворённое состояние, при сохранении определенной массы карбонитридной фазы.

Ключевые слова: математическая модель, карбиды, нитриды, химическая термодинамика, сталь, микролегирование, изотермическая выдержка

В монографии [1] авторами рассмотрено воздействие ввода дисперсных порошковых тугоплавких модификаторов на структурообразование в процессе кристаллизации литого металла, изучены закономерности поведения их частиц в расплаве и определены условия, при которых введенные частицы способны растворяться до нано-

размеров и продуцировать эффективные центры принудительной кристаллизации. В качестве инокуляторов выступали в первую очередь карбиды и нитриды титана, ниобия, циркония и ванадия, причем значительная доля материала модификатора переходила в жидкий металл и после кристаллизации оставалась в твёрдом растворе. Таким образом, обеспечивается дополнительное микролегирование металла карбонитридообразующими элементами [2]. Кроме того, даже незначительные колебания концентрации карбонитридообразователей могут оказать влияние на процессы выделения избыточных фаз из твёрдого раствора во время образования карбонитридов в широком интервале температур и при охлаждении стали [3, 4]. Однако выделения карбонитридных фаз из пересыщенного твёрдого раствора в изотермических условиях, что представляет существенный практический интерес, в этих работах рассмотрены не были.

Цель работы – термодинамический расчёт влияния варьирования содержания карбонитридообразующих элементов в микролегированной стали на состав и массу образующихся карбонитридных фаз при различных температурах изотермической выдержки.

В таблице приведен состав, рассмотренной в данной работе, стали.

Сущность математической модели, описывающей образование карбидов и нитридов в комплексно микролегированной стали, изложена в предыдущем сообщении. В основе предложенного метода лежат принципы классической физико-химической термо-

Химический состав стали, принимаемый при расчётах

Элементы, содержание которых принималось постоянным во всех рассмотренных случаях (%)									
C	Mn	Si	V	Cr	Ni	Cu	O	S	N
0,1	0,45	0,25	0,05	0,05	0,05	0,03	0,002	0,005	0,005
Интервалы варьирования содержания элементов, влияние которых исследовалось (%)									
Al			Ti			Nb			
0-0,06			0-0,035			0-0,06			

динамики [5, 6]. Следует отметить, что в применённом в настоящей работе подходе, карбонитридная фаза рассматривается как взаимное равновесие всех выделяющихся и сосуществующих при данной температуре карбидов и нитридов. Полученный результат является усреднённым по объёму металла, состав отдельных карбонитридных включений может иметь отклонения в ту или иную сторону.

Рассмотрим влияние на выделение карбидов и нитридов варьирования химического состава стали, в частности – изменения содержания Al, Ti и Nb. Влияние каждого из указанных элементов рассмотрим отдельно, при этом значения содержания других элементов зафиксируем в центре, указанных в табл. 1.

Влияние алюминия. На рисунке 1 представлены зависимости долей TiC (а), NbC (б), TiN (в), NbN (г), AlN (д) в карбонитридной фазе от содержания в стали алюминия при различных температурах выделения.

Из приведенных результатов видно, что при высоких температурах (1100 °С) влияние алюминия на долю выделяющегося карбида титана незначительно. Но это влияние растёт с понижением температуры, а именно, с увеличением содержания алюминия возрастает доля TiC. При этом следует отметить, что при 800 °С существенное повышение доли TiC наблюдается при изменении содержания алюминия от 0 до 0,01 %, затем влияние ослабевает. Аналогичен характер влияния алюминия и на долю NbC: до 0,01-0,02 % Al наблюдается заметное возрастание доли

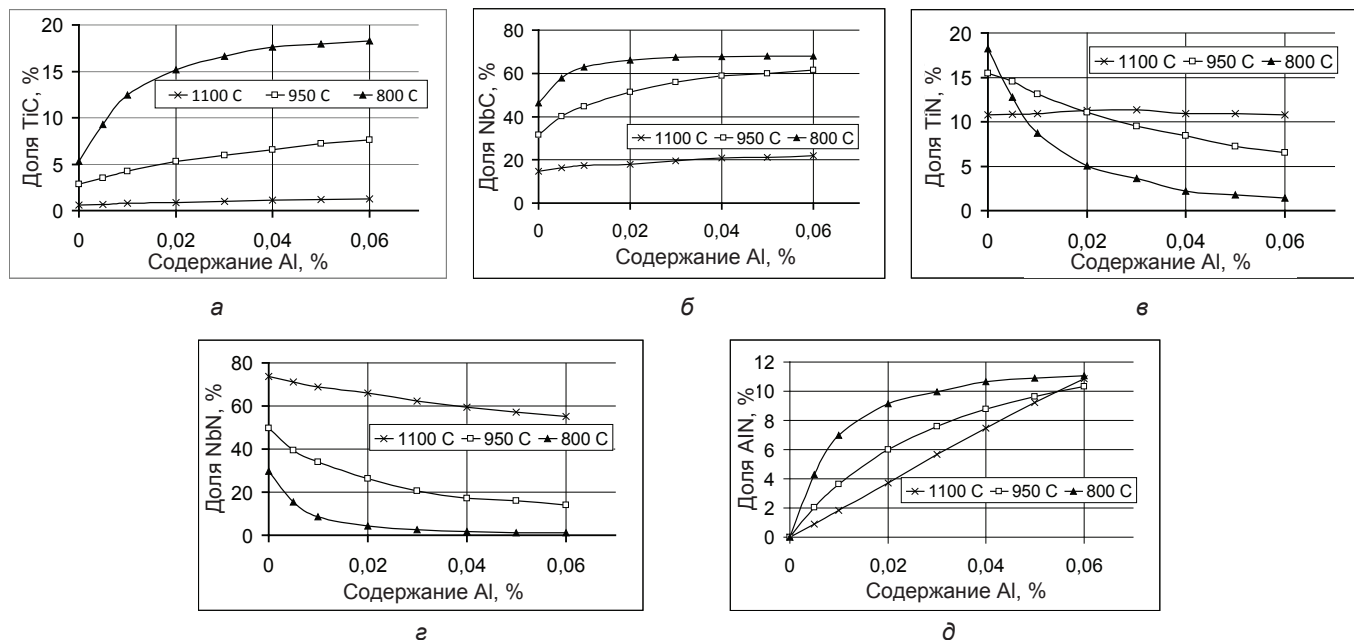


Рис. 1. Влияние алюминия на состав карбонитридной фазы при различных температурах выделения

данного карбида, дальнейшее увеличение его содержания лишь незначительно её повышает.

Характер влияния алюминия на долю нитридов титана и ниобия иной, а именно, с ростом концентрации алюминия наблюдается её снижение. Из рисунка 1 (в) видно, что при высоких температурах (1100 °С) влияние алюминия на долю нитрида титана практически отсутствует (все изменения находятся в пределах ошибки расчёта). Снижение доли TiN, при увеличении содержания алюминия, становится более выраженным по мере снижения температуры изотермической выдержки, и при относительно низких температурах асимптотически приближается к нулю. Можно отметить одну особенность: при полном отсутствии алюминия, при снижении температуры доля TiN возрастает, однако при увеличении концентрации Al указанная тенденция меняется на противоположную. Так, при содержании алюминия более 0,02 %, с повышением температуры, доля TiN возрастает. Для NbN при всех температурах наблюдается снижение его доли по мере возрастания концентрации алюминия; при низких температурах, как и для TiN (но более выражено), – асимптотически приближается к нулю.

Доля AlN возрастает по мере увеличения концентрации алюминия, причем изменение температуры влияет на форму этой зависимости. При высоких температурах (1100 °С) зависимость практически ли-

нейная. По мере снижения температуры наблюдается более заметное изменение доли AlN при низких содержаниях алюминия (до 0,2-0,3 %) и уменьшение её роста по мере дальнейшего увеличения концентрации алюминия.

На рис. 2 представлены результаты расчета влияния содержания Al на массу, выделяющихся при различных температурах, карбидов и нитридов.

Из приведенных результатов видно, что при высоких температурах выделения влияние алюминия на массы карбидов и нитридов крайне незначительно (рис. 2, а), хотя и можно заметить некоторое возрастание количества карбидной и нитридной фаз при возрастании его содержания. Масса нитридов при всех концентрациях алюминия значительно преобладает над массой карбидов. Снижение температуры способствует формированию более выраженных зависимостей. Из рисунка 2, б видно, что возрастание содержания алюминия приводит к снижению массы нитридных и возрастанию массы карбидных выделений, равно как и к возрастанию общей массы избыточных фаз, формирующихся при 950 °С. Так, до 0,02 % алюминия среди выделений преобладают нитриды, при более высоких его содержаниях – карбиды. При 800 °С указанные зависимости имеют характер качественно аналогичный таковым при 950 °С. Но возрастающее, с повышением содержания алюминия в

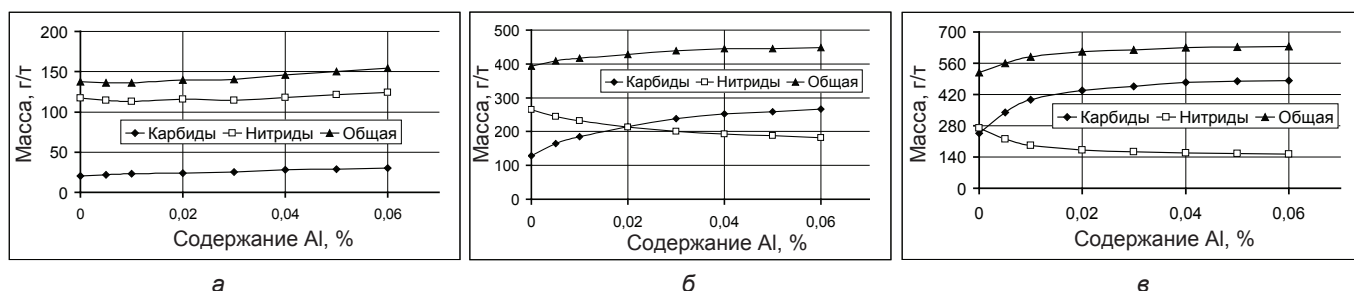


Рис. 2. Влияние алюминия на массу выделяющихся карбидов и нитридов при различных температурах: а – 1100 °С; б – 950 °С; в – 800 °С

стали, преобладание карбидов наблюдается почти во всём рассмотренном интервале концентраций алюминия (за исключением очень малых, близких к нулю значений, где количества карбидов и нитридов практически равны).

Влияние титана. На рис. 3 представлены зависимости долей TiC (а), NbC (б), TiN (в), NbN (г), AlN (д) в карбонитридной фазе от содержания в стали титана при различных температурах выделения.

Из приведенных данных видно, что с возрастанием содержания титана растёт доля его карбидов и нитридов (рис. 3, а, в). Особенно значительным выглядит этот эффект при понижении температуры. Однако, изменение содержания титана влияет и на доли карбидов и нитридов других элементов. Так, из рис. 3, б следует, что при 1100 и 950 °С увеличение содержания титана приводит к некоторому увеличению доли карбида ниобия, тем не менее при дальнейшем снижении температуры выделения наблюдается обратный характер влияния – заметное снижение доли карбида ниобия при возрастании содержания титана. Концентрация титана оказывает влияние и на долю нитрида ниобия – с возрастанием содержания титана, при всех температурах выделения, происходит снижение доли нитрида ниобия. При этом наибольшая зависимость наблюдается для повышенных температур, в то время как при 800 °С влияние уже незначительно. Характер изменения доли нитрида алюминия от содержания

титана качественно схож с таковым для карбида ниобия, а именно при повышенных температурах (в данном случае 1100 °С) зависимость слабовыраженная и возрастающая; при повышении же температуры она становится более заметной и убывающей.

На рис. 4 показано влияние содержания титана на массу выделяющихся при различных температурах карбидов и нитридов. Из приведенных графиков видно, что увеличение концентрации титана при всех температурах приводит к возрастанию как общей массы выделяющихся избыточных фаз, так и массы карбидов. Масса нитридов, как показывают результаты расчётов, зависит в первую очередь от температуры. Изменение содержания титана оказывает на неё лишь незначительное влияние, более выраженное при повышенных температурах и почти отсутствующее при пониженных. При 1100 °С для всех рассмотренных концентраций титана наблюдается преобладание нитридной фазы. При 950 °С, имеющее место при содержаниях титана менее 0,01 %, преобладание нитридов сменяется преобладанием карбидов. При 800 °С растущее преобладание карбидной фазы над нитридной наблюдается при всех концентрациях титана.

Влияние ниобия. На рисунке 5 представлена зависимость долей TiC (а), NbC (б), TiN (в), NbN (г), AlN (д) в карбонитридной фазе от содержания в стали ниобия при различных температурах выделения.

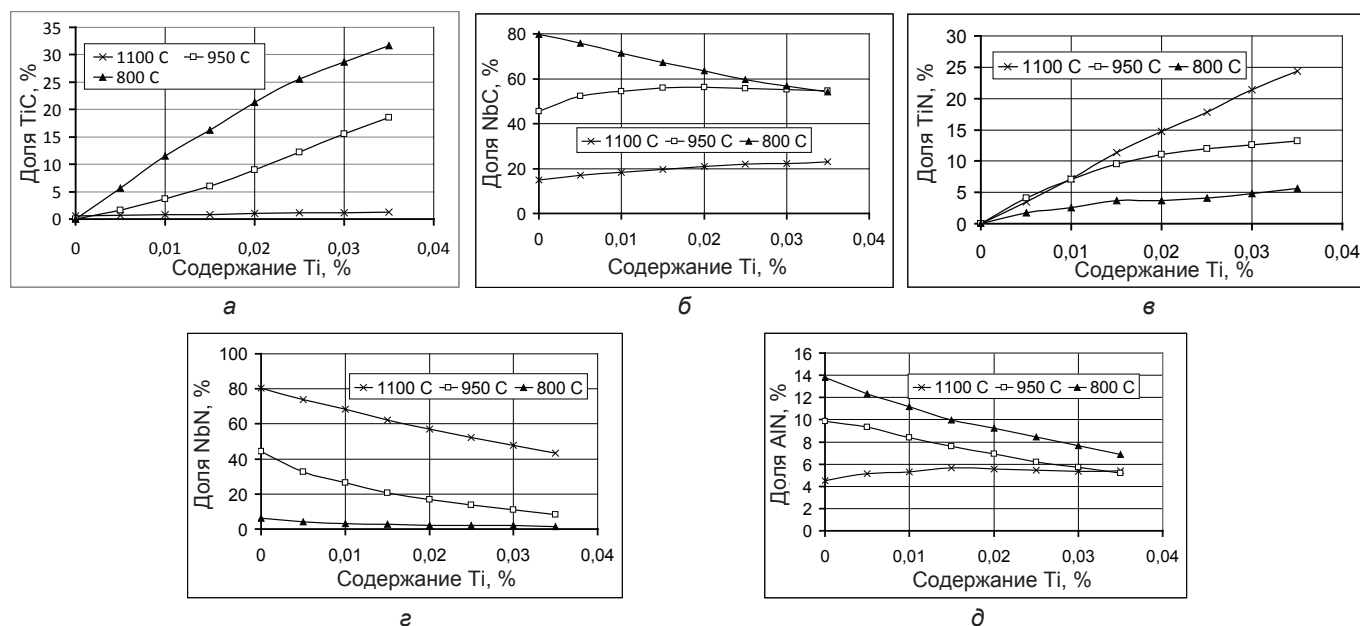


Рис. 3. Влияние титана на состав карбонитридной фазы при различных температурах выделения

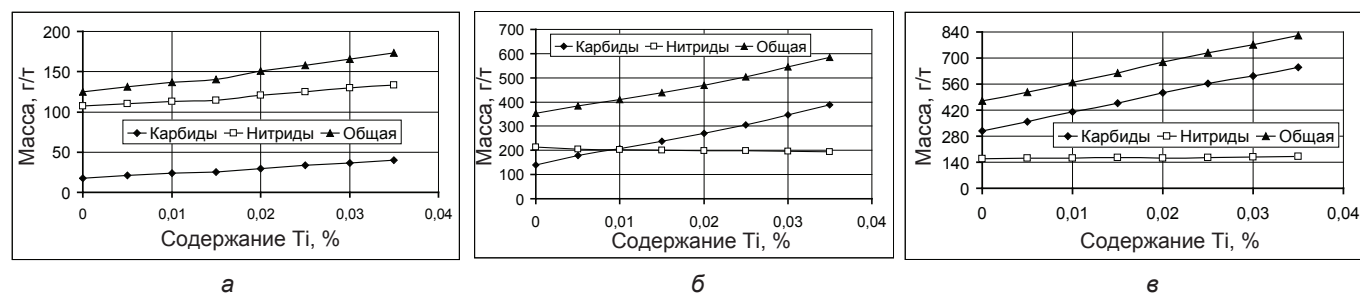


Рис. 4. Влияние титана на массу выделяющихся карбидов и нитридов при различных температурах: а – 1100 °С; б – 950 °С; в – 800 °С

Из приведенных результатов видно, что увеличение содержания ниобия приводит к снижению доли как карбидов, так и нитридов титана. Причём, воздействие на долю TiC в большей степени проявляется при низких температурах, а на долю TiN – при высоких. Возрастание содержания ниобия ведёт также к снижению доли AlN при всех температурах. Доля карбида ниобия растёт с повышением концентрации ниобия при всех рассмотренных температурах. Причём при 950 и 800 °С наблюдается некоторое замедление возрастания доли NbC с увеличением концентрации ниобия.

Особый интерес представляет зависимость доли нитрида ниобия от содержания Nb в стали (рис. 5, з), имеющая максимум, особенно заметный при повышенных температурах выделения. Наблюдаемый экстремум объясняется следующим.

При повышении содержания ниобия до некоторого значения начинает сказываться недостаток азота (содержание которого в стали мало), необходимого для дальнейшего увеличения количества образующихся нитридов. Следовательно, прирост массы нитридов с возрастанием концентрации нитридообразующего элемента замедляется и постепенно прекращается. При этом, с увеличением содержания ниобия, масса его карбидов продолжает возрастать, вследствие чего доля нитридной составляющей в карбонитридной фазе уменьшается. Более наглядно описанный эффект

видно из рис. 6, на котором представлено влияние содержания ниобия на массу выделяющихся при различных температурах карбидов и нитридов.

Из представленных данных видно, что общая доля карбонитридной фазы, при всех рассмотренных температурах, возрастает с увеличением концентрации ниобия. При этом возрастает главным образом масса карбидов. Возрастание же массы нитридной фазы наблюдается лишь при повышенных температурах выделения (и даже в этом случае с повышением концентрации ниобия степень возрастания замедляется). Степень же возрастания доли карбидной фазы, напротив, увеличивается (особенно, опять же, при повышенных температурах выделения). Именно такой характер соотношения изменений «скоростей» возрастания масс карбидной и нитридной составляющей и приводит к формированию вышеупомянутого экстремума на рис. 5, з. Снижение температуры приводит к малой зависимости массы нитридов от содержания ниобия, при этом зависимость массы карбидов от его концентрации приближается к линейной (снижение увеличения «скорости» прироста карбидной фазы с увеличением содержания ниобия). Это вызывает размытие максимума на графике 5, з для более низких температур.

Влияние содержания V на вышеописанные характеристики (соотношение долей карбидов и нитридов различных элементов в карбонитридной фазе и массы

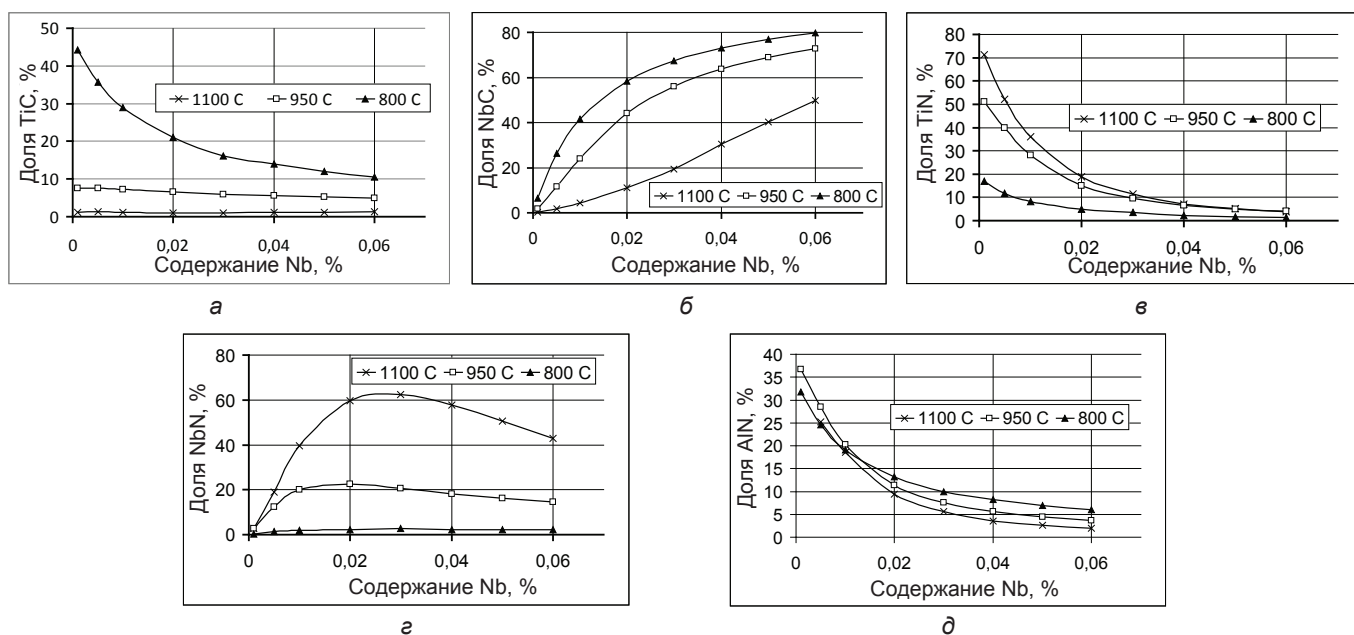


Рис. 5. Влияние ниобия на состав карбонитридной фазы при различных температурах выделения

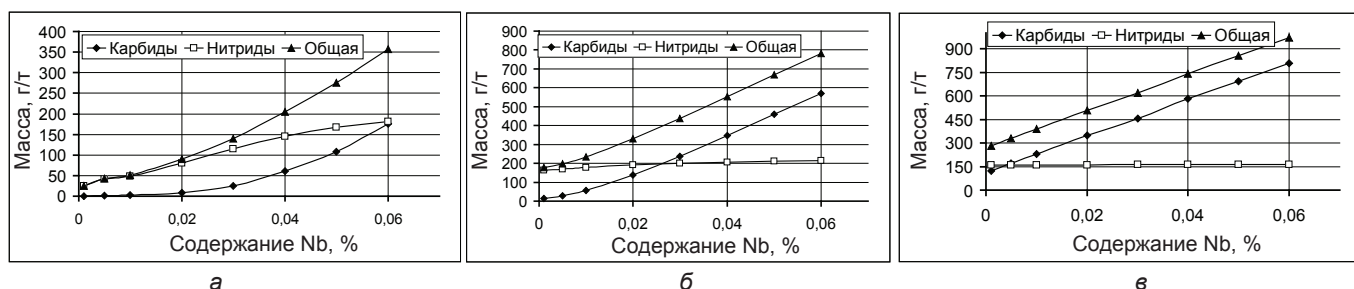


Рис. 6. Влияние ниобия на массу выделяющихся карбидов и нитридов при различных температурах: а – 1100 °С; б – 950 °С; в – 800 °С

образующихся соединений), как показали наши расчёты, незначительно, по сравнению с Al, Ti, Nb, и не рассматривается в данной работе.

Приведенные выше результаты могут оказывать существенную помощь при выборе режима термической или термомеханической обработки сталей, содержащих различные карбонитридообразующие элементы: с одной стороны, для назначения температуры деформации и/или температуры изотермической выдержки для выделения необходимого количества упрочняющей фазы (карбидов и нитридов) заданного состава [7], с другой стороны, для определения температуры нагрева под термообработку, и когда необходим обратный процесс – перевод легирующих элементов из связанного в растворённое состояние при сохранении некоторого количества карбонитридной фазы для сдерживания роста зерна [8].

Выводы

Проведен анализ влияния изменения содержания алюминия, титана и ниобия на усреднённый состав карбонитридной фазы, формирующейся в стали при различных температурах изотермической выдержки.

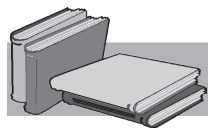
Установлено, что алюминий, помимо образования собственных нитридных включений, может оказывать заметное влияние на формирование карбидов и нитридов титана и ниобия, что особенно проявляется

при снижении температуры изотермической выдержки. При этом, наиболее заметно влияние алюминия на процессы карбонитридообразования при возрастании его концентрации до 0,02 %.

Показано, что изменение содержания титана оказывает влияние на доли карбида ниобия и нитрида алюминия, причём с изменением температуры происходит перемена характера зависимости (при более высоких температурах – возрастание, при более низких – убывание). Изменение содержания титана оказывает влияние главным образом на общее количество карбидов, в то время как влияние его на общую массу нитридов не столь значительно.

Определён экстремальный характер зависимости доли нитрида ниобия от содержания ниобия в стали, особенно хорошо проявляющийся при повышенных температурах выделения. Показано существенное снижение долей нитридов титана и алюминия при возрастании концентрации ниобия, а также доли карбида титана (только при относительно пониженных температурах изотермической выдержки).

Показана возможность определения режимов изотермической выдержки, обеспечивающих как выделение необходимого количества упрочняющей фазы заданного состава, так и перевод карбонитридообразующих легирующих элементов из связанного в растворённое состояние при сохранении определенной массы карбонитридной фазы.



ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Троцан А. И. Прогнозирование выделения карбонитридов и карбидов в микролегированной стали с применением термодинамических расчётов / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – № 7. – С. 919-931.
3. Троцан А. И. Влияние содержания циркония на карбонитридообразование в микролегированной низкоуглеродистой стали / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. вып. 67 – Днепропетровск.– ПГАСА, – 2013. – С. 28-32.
4. Троцан А. И. Влияние содержания Ti на состав и температуры выделения карбонитридов Nb и V в отливках модифицированных сталей / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Материалы IX международной научно-практической конференции «Литьё 2013» – Запорожье. – ЗТПП, – 2013. – С. 205-206.
5. Григорян В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белячников, А. Я. Стомахин. – М.: Металлургия, 1987. – 210 с.
6. Пономаренко А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А. Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – С. 1668-1674.
7. Матросов Ю. И. Сталь для магистральных трубопроводов / Ю. И. Матросов, Д. А. Литвиненко, С. А. Голованенко. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
8. Гудремон Э. Специальные стали / Э. Гудремон. – М.: «Металлургия», 1966. – Т. 1. – 736 с.

Анотація

Троцан А. І., Каверинський В. В., Бродецький І. Л.

Моделювання карбонітридоутворення у мікролегованих сталях.

Прогнозування впливу варіювання вмісту Al, Ti та Nb на виділення карбідів і нитридів у сталі. Повідомлення 2

З використанням розробленої комп'ютерної моделі проведено аналіз впливу зміни вмісту Al, Ti і Nb на усереднений склад карбідних і нитридних фаз, що формуються у сталі при різних температурах. Показано можливість визначення режимів изотермічної витримки, що забезпечують як виділення необхідної кількості зміцнювальної фази заданого складу, так і переведення легуючих елементів із зв'язаного в розчинений стан при збереженні певної маси карбонітридної фази.

Ключові слова

математична модель, карбіди, нітриди, хімічна термодинаміка, сталь, мікролегування, ізотермічна витримка

Summary

Trotsan A. I., Kaverinsky V. V., Brodetsky I. L.

Modelling of carbides and nitrides formation in microalloyed steel.

Forecasting of influence of deviations of Al, Ti and Nb concentrations on carbides and nitrides precipitation in steel. Report 2

An influence of change of contents Al, Ti and Nb on average composition of carbides and nitrides phases, that formed in a steel at various temperatures was assayed with using of the developed computer model. It was shown the possibility of determining modes of isothermal exposure, ensuring both the necessary amount of the hardening phase of a given composition and transfer of alloying elements from bound to dissolved state, by maintaining a certain mass of carbon nitride phase.

Keywords

mathematical model, carbides, nitrides, chemical thermodynamics, steel, microalloying, isothermal exposure.

Поступила 12.02.14

Продолжается подписка на журналы «Металл и литьё Украины» и «Процессы литья» на 2014 год.

Для того, чтобы подписаться на журналы через редакцию,
необходимо направить письмо-запрос по адресу:

03680, Україна, м. Київ-142, МСП,
бул. Вернадського, 34/1,

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України
или факсом (044) 424-35-15.

Счёт-фактура согласно запросу высылается письмом или по факсу.

Редакция готова предоставить электронную версию журнала
на компакт-диске.

Стоимость одного журнала – 30 грн.

Годовая подписка – 360 грн. (для Украины).

Годовая подписка для зарубежных стран – 90 \$.