

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
“МИСиС”

На правах рукописи

Лысенкова Елена Валерьевна

**ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ РАСЧЕТОВ РАСТВОРИМОСТЕЙ АЗОТА
И НИТРИДА ТИТАНА В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.
ПРИМЕНЕНИЕ К СТАЛЯМ, ЛЕГИРОВАННЫМ АЗОТОМ И ТИТАНОМ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Стомахин А.Я.

Москва 2015

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор	7
1.1. Влияние азота и нитридов титана на свойства сталей	7
1.2. Термодинамика азота и нитридов титана в железе и сплавах на его основе.....	10
1.2.1. Экспериментальное определение растворимости азота в расплавах	10
1.2.2. Расчет растворимости азота и TiN в расплавах на основе железа.....	14
1.3. Обобщение экспериментальных данных	27
1.4. Выводы по литературному обзору.....	29
2. Базы данных о растворимости азота и TiN в расплавах на основе железа и взаимное согласование экспериментальной информации.....	31
2.1. Создание базы экспериментальных данных о растворимости азота в расплавах на основе железа	31
2.2. Определение взаимосогласованных параметров взаимодействия для расчета коэффициентов активности азота в расплавах на основе железа.....	34
2.2.1. Вывод аппроксимирующей функции для процедуры согласования данных о растворимости азота в расплавах на основе железа	34
2.2.2. Методика и результаты согласования данных о растворимости азота в расплавах на основе железа.....	35
2.3. Создание базы экспериментальных данных о растворимости TiN в легированных расплавах на основе железа	41
2.4. Определение взаимосогласованных параметров взаимодействия для расчета коэффициента активности титана в расплавах на основе железа	45
2.4.1. Вывод аппроксимирующей функции для согласования данных о растворимостях TiN в расплавах на основе железа.....	45
2.4.2. Методика и результаты согласования о растворимости TiN в расплавах на основе железа.....	46
2.5. Доступ к базам и создание сайта для расчета условий нитридообразования в расплавах на основе железа	51
2.6. Выводы по главе 2	54
3. Основные элементы технологии получения сталей, легированных азотом и титаном	55
3.1. Применение усовершенствованных расчетов условий нитридообразования в расплавах реальных сталей	55
3.2. Основная идея эксперимента с целью получения стали, легированной одновременно азотом и титаном.....	57
3.3. Материалы, оборудование и методика проведения эксперимента.....	58
3.4. Результаты экспериментов	60
3.5. Обсуждение результатов исследований.....	64

3.6. Выводы по главе 3	65
Выводы.....	67
Список использованных источников	68

Введение

Актуальность темы работы. Для разработки методов управления нитридообразованием в титансодержащих сталях важно обеспечить возможность адекватного расчета термодинамических характеристик взаимодействия присутствующих в металле азота и титана. Для этого необходимы надежные справочные данные. Имеющиеся справочные таблицы в течение уже многих лет не обновлялись, хотя экспериментальные исследования в этой области продолжаются. Адекватность справочных данных нуждается в проверке путем сопоставления расчетных результатов с данными экспериментов.

Актуальной задачей при производстве стали является разработка простых, экономичных и высокоэффективных технологий упрочнения сталей и сплавов для получения заданных эксплуатационных свойств. Среди способов упрочнения одним из наиболее эффективных и экономичных является введение в сталь азота, при котором упрочняющий эффект достигается благодаря твердорастворному упрочнению и образованию мелкодисперсной термодинамически устойчивой нитридной фазы. Это особенно важно для сталей, предназначенных для работы в условиях наиболее высоких температур. Совершенствование расчетных возможностей можно использовать для разработки технологии производства весьма перспективных сталей, легированных как азотом, так и титаном. Обычными методами это обеспечить невозможно из-за интенсивного образования нитридов титана при разливке и кристаллизации стали.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы по Программе "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0071, уникальный идентификатор RFMEFI57514X0071).

Цель работы. Проверка и, при необходимости, корректировка справочных термодинамических характеристик, требующихся для расчета нитридообразования в расплавах на основе железа. Разработка на основе уточненных расчетов путей получения сталей, легированных титаном и азотом, не подверженных дефектам, свойственным таким композициям при обычной технологии производства.

Научная новизна:

1. На основе созданной базы данных о растворимости азота в расплавах железа получен набор взаимосогласованных параметров взаимодействия азота. Показано, что применение этих параметров в расчетах растворимости азота в расплавах на основе

железа позволяет значительно повысить их точность. Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов снизилось до $\pm 15\%$, при расчете по литературным справочным данным отклонение более чем в 2 раза выше – $\pm 35,5\%$;

2. На основе созданной базы данных о растворимости нитрида титана в расплавах железа получен набор взаимосогласованных параметров взаимодействия титана, и начальный коэффициент активности титана в железе. Показано, что применение взаимосогласованных параметров в расчетах растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа позволяет значительно повысить точность расчетов. Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов снизилось до $\pm 19\%$, против $\pm 116\%$ при расчете по литературным справочным данным;

3. Предложена технологическая схема получения тонколистовых сталей, легированных титаном и азотом, без вредного загрязнения металла нитридами и их скоплениями. Схема предусматривает расчетное определение допустимого уровня азота, которое следует обеспечить в исходном металле, и его последующее высокотемпературное «внутреннее» твердофазное азотирование.

Практическая значимость:

1. Сформирован банк данных о растворимости азота в бинарных, тройных и других многокомпонентных расплавах на основе железа. Банк, содержащий 2920 измерений из 53-х литературных источников, доступен для общего пользования в сети Интернет;

2. Сформирован банк данных о растворимости нитрида титана в бинарных, тройных и других многокомпонентных расплавах на основе железа. Банк, содержащий 333 измерения из 17 литературных источников, доступен для общего пользования в сети Интернет;

3. Для упрощения расчетов условий образования в расплавах нитридов TiN, AlN, VN и ZrN (за счет освобождения пользователя от поиска исходных данных, выполнения вычислений и построения графиков) разработан общедоступный сайт www.nitridy.ru;

4. С применением предварительного расчета растворимости нитрида титана в расплавах разработана и опробована в лабораторных условиях технологическая схема получения стали, легированной азотом и титаном. Полученный в ходе работы опытный образец листа, содержащий 0,3%Ti и 0,4%N, характеризуется равномерным расположением нитридов титана размером менее 0,5 мкм.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических

процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина, Москва, 2012 г.

Результаты работы используются в учебном процессе при выполнении термодинамических расчетов для домашних заданий, курсовых, дипломных и других работ.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 4 статьи, и в сборнике тезисов докладов научной конференции. Всего – 5 научных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 75 страницах, содержит 9 таблиц, 34 рисунка и список использованной литературы, включающий 137 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Влияние азота и нитридов титана на свойства сталей

Влияние азота на свойства сталей бывает разнонаправленным и зависит от многих факторов, таких как концентрация азота в стали, форма присутствия, состав стали и другие факторы.

Широко известно отрицательное влияние азота, которое связано с тем, что его содержание в металле выше растворимости в твердом металле. Это создает условия для выделения азота из твердого раствора. Выпадение азота из такого пересыщенного раствора, в ходе старения металла, снижает пластичность и прочность стали [1].

Наряду с естественным процессом старения, сопровождающимся охрупчиванием стали, известен технологический процесс старения стали [2] связанный с выделением из раствора благоприятных дисперсных фаз.

В присутствии легирующих элементов, которые имеют к азоту большее, чем железо, сродство, азот образует нитриды с этими элементами. К ним в частности относится титан, важный легирующий элемент в коррозионностойких сталях. Образование нитридов титана или фаз на его основе при реально встречающихся концентрациях в некоторых сталях возможно и при температурах вблизи кристаллизации [3]. Образующиеся в такой стали грубые нитриды являются причиной ряда дефектов. Так для плавок с относительно высоким содержанием титана характерен значительный брак по рванинам и заворотам корок.

Дефект «заворот корки» представляет результат погружения в расплав при разливке стали плавающей на поверхности оксинитридной пленки (рис. 1) [4]

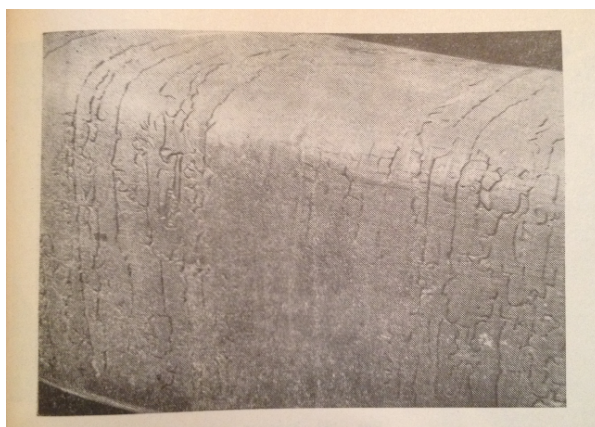


Рисунок 1. Поверхность слитка стали X18H10T с заворотами корок (x0,2) [4]

Типичный вид раскатанных корок в микроструктуре представлен на рисунке 2. На шлифе в зоне дефекта заметны крупные скопления неметаллических включений.

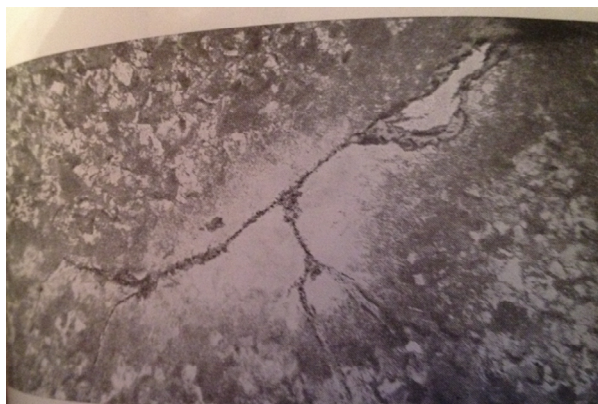


Рисунок 2. Заворот корки на прутке диаметром 70 мм из стали ШХ15, микроструктура в зоне дефекта (x100) [4]

С другой стороны, азот иногда является полезным легирующим элементом. С его помощью можно получить сталь со свойствами, недостижимыми с помощью других легирующих элементов. Путем легирования стали азотом, в зависимости от потребности, можно усиливать те или иные функциональные свойства.

Известно, что азот подобно углероду расширяет γ -область диаграммы Fe – C и стабилизирует аустенит. Кроме этого может быть обеспечено, если требуется, упрочнение металла за счет образования растворов внедрения, а также за счет выделения нитридных и карбонитридных фаз, затрудняющих движение дислокаций [5]. Дополнительно следует отметить, что иногда введение азота может снизить прочность металла, это может быть связано с тем, что благодаря стабилизации аустенита в стали уменьшается содержание α -фазы (например, мартенсита) с более высокой прочностью, чем аустенит.

Одна из первых в нашей стране работ по изучению влияния азота на свойства аустенитной хромоникелевой стали типа 18-8 была проведена В.С. Емельяновым [6]. В своей работе он обнаружил, что добавка 0,2% азота повышает предел текучести и предел прочности и снижает ударную вязкость этой стали. Более подробные исследования в этом направлении были проведены в работе [7] в которой было установлено, что азот является сильным аустенитообразующим элементом и может в этом отношении частично заменить никель. При этом значительно повышаются прочностные свойства стали при сохранении аустенитной структуры. В работе [8] было показано, что в зависимости от содержания

хрома 0,15% N могут заменить от 2 до 4% Ni, а 0,25% N могут заменить от 2,5 до 6% Ni.

Легированные азотом стали различаются на азотистые (выплавленные под нормальным давлением) и высокоазотистые (выплавленные под избыточным давлением). Часто азотистые стали также называют высокоазотистыми при содержании азота 0,4-0,6% [9]. Насыщение стали азотом в процессе выплавки до равновесных значений проводят с помощью газообразного азота или с помощью азотированных ферросплавов. Для получения в стали особо высоких концентраций азота (от 1% и более) выплавку и разливку проводят под избыточным давлением.

Одной из технологических проблем при легировании жидкой стали азотом является выделение азота в газовую фазу при затвердевании расплава, образование азотных пузырей и пористости в слитке. Для получения необходимой структуры и свойств без указанных дефектов необходимо подбирать рациональные режимы.

В последнее время в связи с повышением требований к качеству поставляемого металла и в результате более глубокого изучения механизма деформационного старения тонкой структуры металла, природы выделяющихся из стали нитридов и их влияния на технологические и эксплуатационные свойства металла проблема азота в стали стала вновь актуальной. Об этом, в частности, свидетельствует огромное число теоретических и экспериментальных работ, опубликованных в печати в последние годы [например, 10, 11, 12].

Одним из эффективных путей повышения жаропрочности сталей является формирование в них гетерофазной структуры с мелкодисперсной упрочняющей фазой [13]. В сталях для наиболее высоких рабочих температур такой фазой являются обычно интерметаллиды (Ni_3Ti , Ni_3Al). Однако, термодинамическая устойчивость этих соединений при современных условиях эксплуатации сталей оказывается иногда недостаточной. Поэтому значительный интерес представляет возможность использования нитридных фаз в качестве упрочняющей, обладающих более высокой термодинамической прочностью и, следовательно, сохраняющих стабильность при более высоких температурах. Для создания благоприятных нитридных фаз в коррозионноустойчивых и жаростойких сталях наиболее широко применяются такие нитридообразующие элементы, как ванадий и ниобий [14, 15]. Наибольшей стойкостью, однако, обладают нитриды титана (более 1200°C). Предел термодинамической устойчивости нитридов титана в стали можно регулировать, изменяя содержания титана и/или азота. К сожалению, выплавка обычными методами сталей, легированных одновременно титаном и азотом (путем ввода их в расплав) невозможна. Известно, что выплавка даже обычных титансодержащих коррозионноустойчивых сталей (типа X18H10T) – с обычным (примесным) содержанием азота сопровождается часто сильным

загрязнением металла недопустимо крупными включениями нитридов титана или их скоплениями. Это связано с активным образованием нитридов титана в жидком металле в ходе разливки и кристаллизации стали [16, 17]. Кроме этого само получение стали с повышенной концентрацией азота при повышенном титане затрудняется, так как вводимый в расплав азот связывается в нитриды и из расплава уходит.

Очевидно, что обычными технологиями получение качественной стали с одновременно высоким содержанием и азота и титана невозможно. В данном случае интересным представляется опробование процесса объемного твердофазного азотирования [См. 18-20, 136, 137]. Твердофазное азотирование — распространенный метод обработки металла, использование которого в промышленно-развитых странах постоянно расширяется. Процессы объемного азотирования или нитроцементации применяются для повышения твердости изделий из стали и сплавов. При этом повышаются прочность, твердость, износостойкость, сопротивление усталости, коррозионная стойкость сталей и сплавов. Однако сведения об успешном применении в промышленности процессов объемного твердофазного азотирования аустенитных сталей с титаном неизвестны.

1.2. Термодинамика азота и нитридов титана в железе и сплавах на его основе

1.2.1. Экспериментальное определение растворимости азота в расплавах

В связи со значительным влиянием азота на свойства стали, его особенностей поведения при плавке, кристаллизации, а также термической обработке термодинамике азота посвящено значительное количество исследовательских работ и монографий [21-84]. Такие исследования проводят уже более 100 лет.

Существует два основных способа определения растворимости азота - метод Сивертса [3, 85] и метод отбора (закалки) проб [86, 87, 88].

Метод Сивертса, названный так по имени его первого разработчика – немецкого ученого А. Сивертса, считают классическим методом исследования растворимости газов. Он основан на непосредственном измерении объема газа, поглощенного исследуемым металлом при известных температуре и давлении. Концентрацию растворенного в металле азота находят как разность между введенным в камеру объемом азота и объемом, оставшимся в газовой фазе. При этом принципиальными элементами установки являются герметичная реакционная камера с расплавленным металлом и измерительно-дозировочная

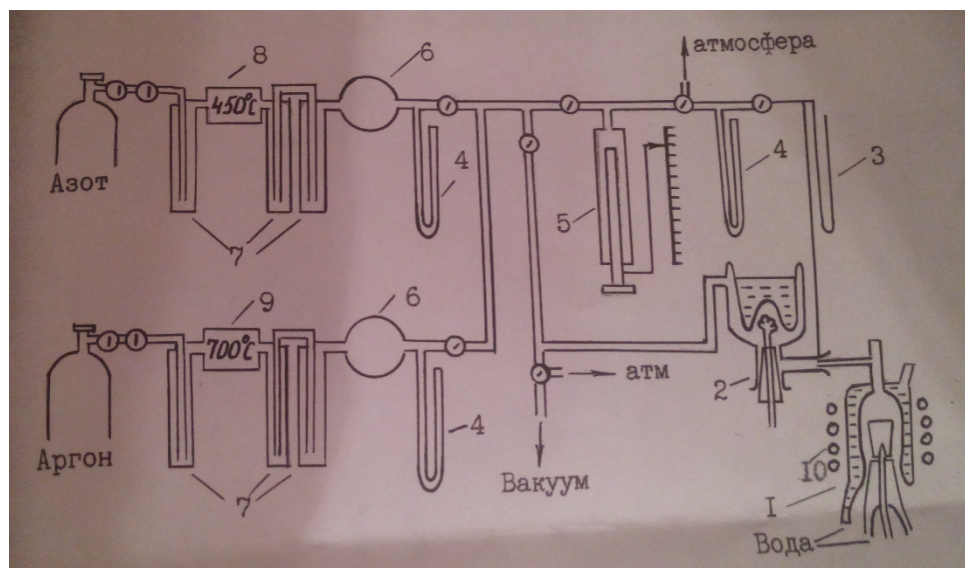
система для напуска газа, с определением его давления и объема. Аппаратура и методика опытов Сиверта изложена в монографиях [3, 85], учебниках [86, 89] и различных статьях [22, 23, 90].

Главным недостатком метода Сиверта является необходимость создания разрежения в системе перед началом эксперимента. Вакуумирование влечет за собой усиление процесса испарения металла, возможное изменение его химического состава, а главное - образование конденсата, осаждающегося на стенках реакционной камеры, что может повлиять на результаты исследования.

Метод Сиверта требует знания “горячего” объема прибора, то есть такого объема рабочего газа, которого достаточно для создания в системе с расплавленным и нагретым до температуры опыта металлом определенного давления, например, 101,3 кПа. Следует учесть, что “горячий” объем зависит от массы и свойств металла, геометрии системы, температуры окружающего воздуха и других факторов. “Горячий” объем определяют в специальных холостых опытах, применяя при этом инертный по отношению к изучаемому металлу газ. При исследовании растворимости азота, как правило, для калибровки используют аргон. Ошибка измерения “горячего” объема может быть одним из источников погрешностей экспериментов Сиверта. При проведении опытов необходимо обеспечить тщательную дегазацию образца и сбрасываемых добавок и достаточную герметичность установки.

Несмотря на перечисленные недостатки, метод Сиверта обладает рядом преимуществ таких, как надежность и наглядность достижения равновесия.

В работе [79] была создана усовершенствованная установка для изучения взаимодействия азота с расплавами, позволяющая производить измерения в изобарическом и изохорическом вариантах метода Сиверта. Схема установки представлена на рисунке 3.



1 – реакционная камера, 2 – ловушка с жидким азотом, 3 – капиллярный ртутный манометр, 4 – ртутный манометр, 5 – измерительный баллон, 6 – накопители аргона и азота, 7 – колонки с осушителями, 8 – печь с медью, 9 – печь с титаном, 10 – индуктор

Рисунок 3. Схема установки для определения растворимости азота в расплавах железа [79]

Особенностью установки является автоматическая стабилизация давления в реакционной камере и непрерывная регистрация давления и объема газа. Это обеспечивается измерительным баллоном и капельным датчиком отклонения давления в реакционной камере от заданного (см. рисунок 4).

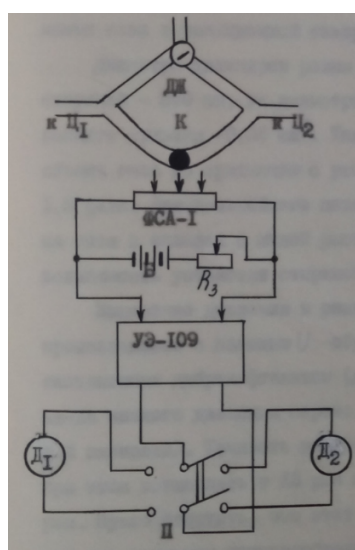
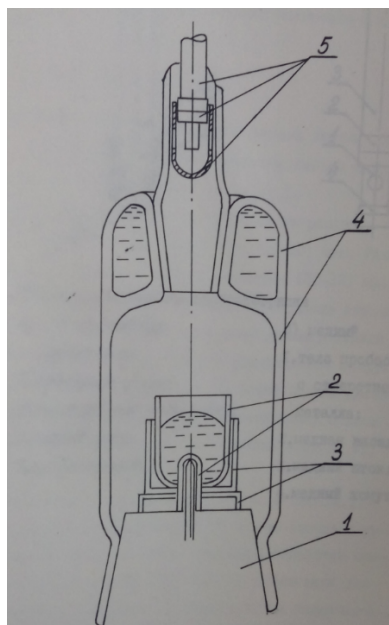


Рисунок 4. Электрическая схема жидкостного датчика давления [79]

Еще одной особенностью установки является использование ловушки, охлаждаемой азотом, для предотвращения окисления расплава.

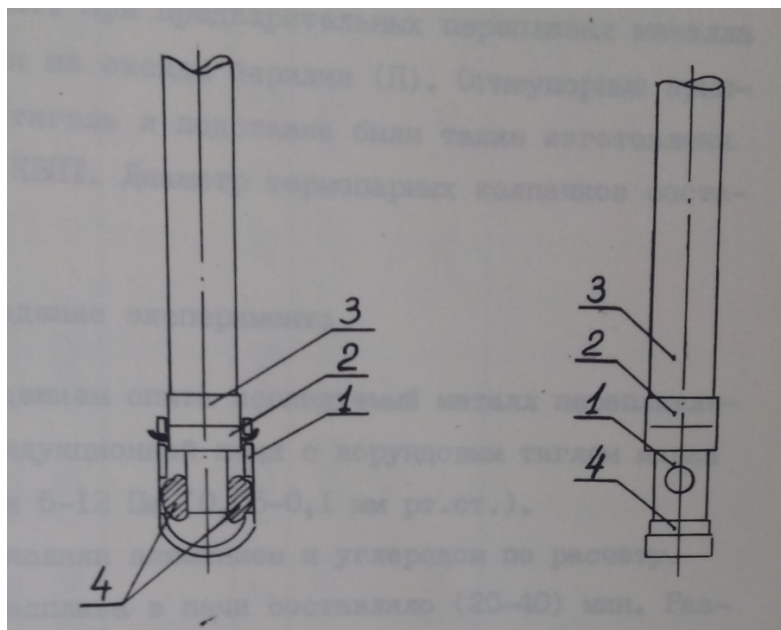
Сущность метода отбора (заковки) проб состоит в том, что исследуемый металл выдерживают в контролируемой атмосфере в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего отбирают пробу металла и быстро ее закачивают [86]. Абсолютные значения растворимости газа устанавливаются анализом. При этом необходимо учесть точность самого анализа, учитывая ликвацию азота в пробе, а также возможность потери части растворенного газа (или дополнительного поглощения) при кристаллизации пробы и при последующем охлаждении. Таким образом, недостаточная скорость закалки может вызвать сильное искажение результатов. Кроме этого, чтобы с уверенностью судить о достижении равновесия, необходимо проведение специальных опытов. К преимуществам метода стоит отнести то, что метод не требует применения сложной аппаратуры

В работе [91] разработана установка, предусматривающая совмещение в рамках одного опыта обоих методов: Сиверкса и отбора проб. Опыты показали, что различие результатов методов Сиверкса и отбора проб находится в пределах погрешности экспериментов. Конструкция реакционной камеры и пробоотборника установки представлена на рисунках 5 и 6.



1 – металлический шлиф, 2 – металлический тигель и термопарный колпачок, 3 – страховочный тигель и подставка, 4 – кварцевый корпус, 5 – механизм отбора пробы

Рисунок 5. Реакционная камера для реализации комбинированного опыта [91]



а) с молибденовым

охладителем

1 – кварцевый чехол, 2 –
молибденовый охладитель,

3 – медный шток, 4 –

пробы металла

б) медный

1 – тело пробоотборника

с отверстием для

металла, 2 – медная

насадка, 3 – медный

шток, 4 – медный хомут

Рисунок 6. Конструкция пробоотборника [91]

1.2.2. Расчет растворимости азота и TiN в расплавах на основе железа

Растворение двухатомного азота в железе можно описать уравнением (1) [92]:

$$\frac{1}{2} N_2 = [N] \quad (1)$$

$$K_{[N]} = \frac{f_N \cdot [N, \%]}{\sqrt{p_{N_2}}} \quad (2)$$

Где a – относительная термодинамическая активность

f_N – коэффициент активности азота в расплаве железа

p_{N_2} - парциальное давление азота в газовой фазе, атм

Как правило для азота за стандартное состояние принимают 1%-ный раствор азота в железе со свойствами бесконечно разбавленного раствора. Тогда, учитывая условия

идеальности бесконечно-разбавленного раствора ($f_{N_{\text{спл}}} = 1$, $a_{[N]} = [N]$) уравнение (2), представляет собой зависимость, известную под названием закона Сиверта (3):

$$[N, \%] = K_{[N]} \cdot \sqrt{p_{N_2}} \quad (3)$$

По физическому смыслу для идеального раствора константа $K_{[N]}$ равна растворимости газа в металле при парциальном давлении этого газа, равном 1 атм. Температурная зависимость этого коэффициента приводится в справочниках в виде, определяемом изобарой Вант-Гоффа:

$$\lg[N] = \lg K_{[N]} = \frac{A}{T} + B \quad (4)$$

Где $A = -\frac{\Delta H_N^0}{2.3R}$; $B = \frac{\Delta S_N^0}{2.3R}$

Зависимость растворимости азота в железе от температуры приведена на рисунке 7 [92].

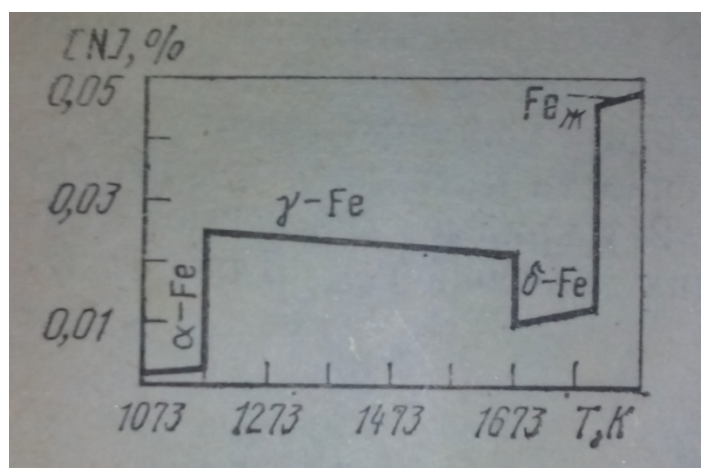


Рисунок 7. Зависимость растворимости азота в железе от температуры [22]

Величина растворимости азота в чистом железе при температуре 1873 К определена довольно точно. Над ней работали многие авторы, начиная с 1935 года, причем работы велись параллельно обоими методами. На основании аналитической обработки разных экспериментов в работе [25] эта величина была определена равной 0,044 ($\pm 0,002\%$), ее надежность подтверждается и более поздними работами.

Представленные в литературе значения ΔH_N^0 и ΔS_N^0 или, другими словами, коэффициенты А и В в температурной зависимости (4) сильно разнятся.

В работе [91] была проведена большая работа по сбору первичной информации о температурной зависимости растворимости азота в чистом железе. Проанализировано 537 измерений из 56 работ. После статистической обработки измерений оказалось, что прямая линия изобары Вант-Гоффа имеет небольшой перегиб при $T = 1973\text{К}$. Вместо прямой данные лучше описываются ломаной линией. Ниже представлены соответствующие уравнения (5) и (6):

При $T \leq 1973\text{К}$:

$$\lg[N] = \frac{-560}{T} - 1,06, \quad (\Delta H_N^0 = 10,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) \quad (5)$$

При $T > 1973\text{К}$:

$$\lg[N] = \frac{-1100}{T} - 0,79, \quad (\Delta H_N^0 = 21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) \quad (6)$$

Стали и сплавы содержат легирующие элементы, существенно изменяющие растворимость азота. Поскольку за стандартное состояние принят 1%-ный разбавленный раствор азота в железе, растворы азота в легированном железе перестают быть идеальными. Отклонение от идеальности определяется отличием коэффициента активности азота от единицы.

Влияние разных легирующих на растворимость азота в жидком железе показано на рисунке 8 [92].

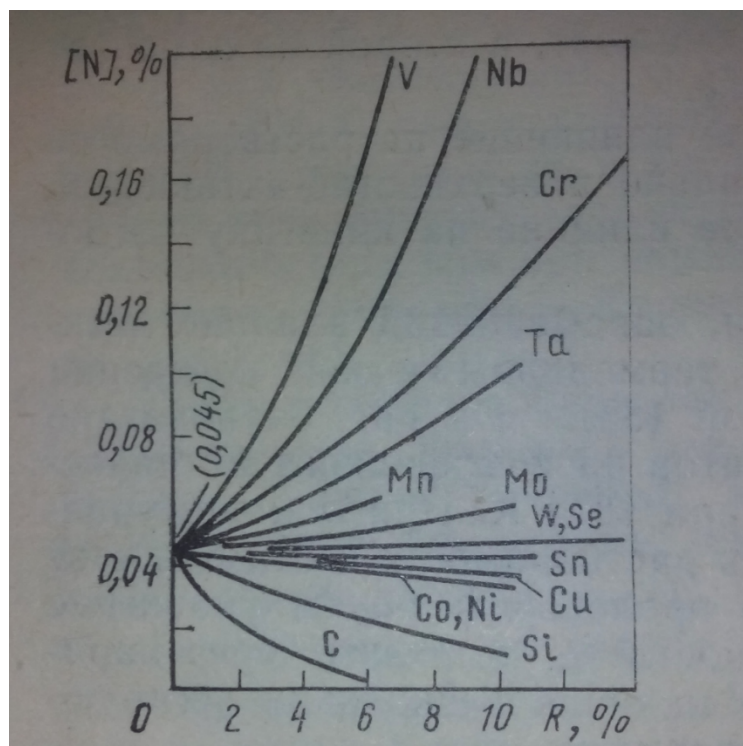


Рисунок 8. Зависимость растворимости $[N]$ в жидком железе при $T = 1873K$ и $p_{N_2} = 1 \text{ атм}$ [92]

По характеру влияния все эти элементы можно разделить на понижающие, повышающие и слабо влияющие на растворимость азота. Хром, наряду с марганцем и молибденом, характеризуется бóльшим химическим сродством к азоту, чем железо, и, следовательно, увеличивают растворимость азота в жидком железе.

Хром как легирующий элемент в значительных количествах содержится в нержавеющей сталях. Его влияние на растворимость азота исследовали многие авторы [23, 93]. Для сопоставления растворимостей в твердом и жидком металле в зависимости от хрома, экспериментальные данные из этих работ сведены в единый график в работах [94, 95] (см. рис. 9 и 10).

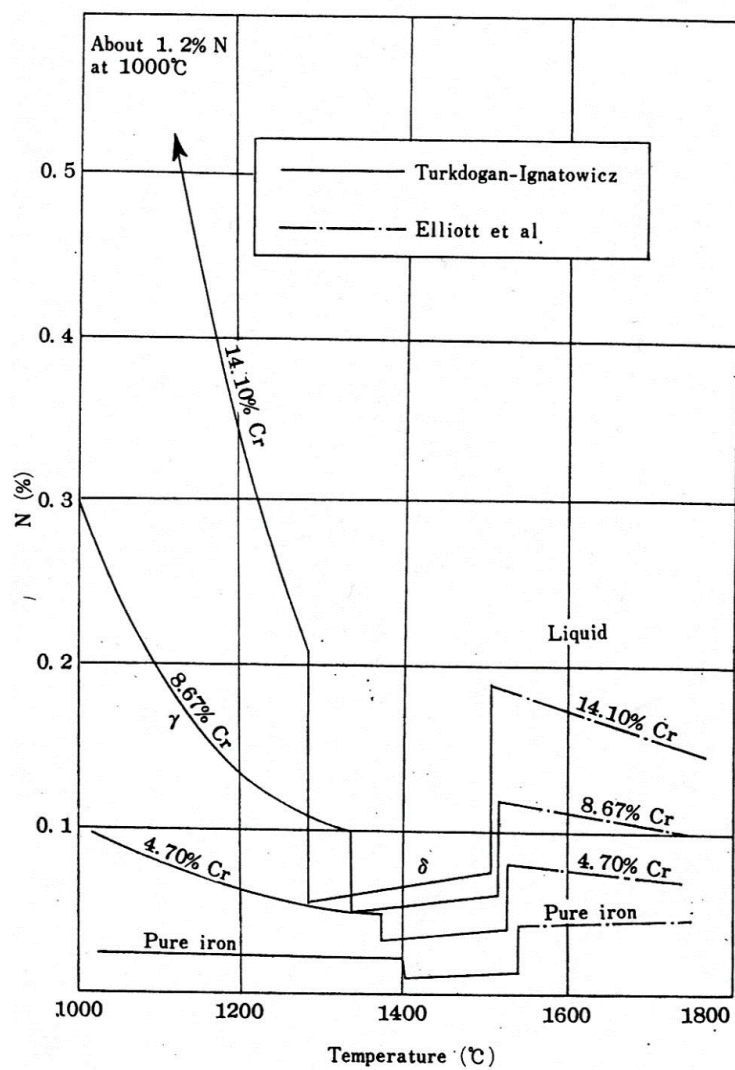


Рисунок 9. Влияние температуры на растворимость [N] в сплавах Fe-Cr при $p_{N_2}=1\text{атм}$ в атмосфере азота [94]

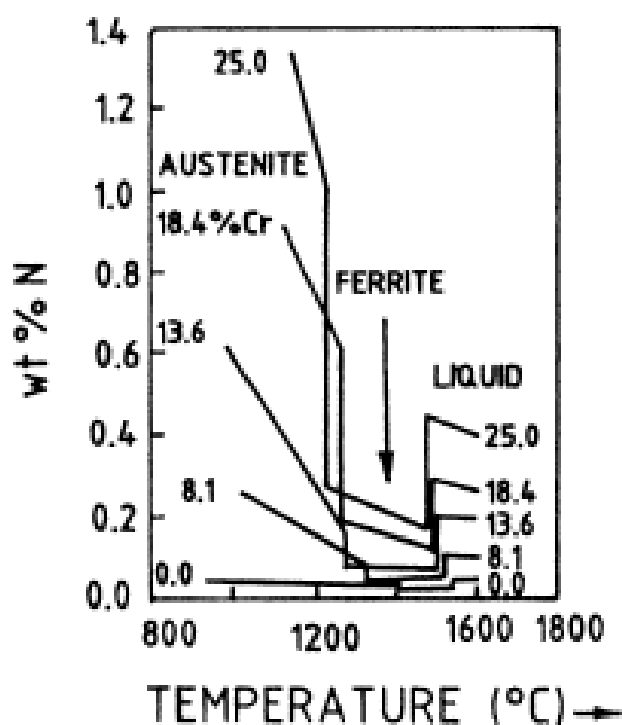


Рисунок 10. Влияние температуры на растворимость [N] в сплавах Fe-Cr при $p_{N_2}=1$ атм [95]

Из графиков видно, что растворимость азота резко повышается при переходе от расплава к γ -железу. Учитывая такой характер растворимости азота в сплавах Fe-Cr, можно предположить, что наиболее высоких равновесных концентраций азота в сталях, легированных хромом, можно достичь при насыщении азотом в твердом состоянии.

Определение активностей или коэффициентов активностей является важнейшей задачей, так как их знание позволяет расчетным путем определить оптимальные технологические параметры сложных высокотемпературных процессов. Этим определяется необходимость поиска аналитических зависимостей, учитывающих взаимное влияние концентраций всех растворенных веществ на активности каждого из них.

Работы в этой области были проведены многими авторами [96, 97, 98], но наиболее удобным и часто используемым является предложенное Вагнером и усовершенствованное Люписом и Эллиотом [92] разложение соответствующей избыточной функции (ΔG_i , ΔH_i , ΔS_i) в ряд Тейлора. В практике металлургических расчетов концентрации легирующих компонентов чаще всего выражают в массовых процентах, за стандартное состояние, в этом случае, принимается 1%-ный разбавленный раствор. Для количественной оценки влияния

концентраций примесей на величину коэффициента активности i -го компонента определяется его логарифм:

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j \cdot [\%j] + \sum_{j=1}^n r_i^j \cdot [\%j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_i^{j,k} [\%j] \cdot [\%k] \quad (7)$$

Где e_i^j, r_i^j – параметры, отражающие взаимодействие i -го и элемента j в расплаве;

$r_i^{j,k}$ – перекрестный параметр.

На практике использование перекрестных параметров оправдано только если того требует точность расчетов. Часто уточнение, вносимое перекрестными параметрами, не учитывается, так как оказывается ниже погрешности высокотемпературных экспериментов.

Величины e_i^j и r_i^j зависят от температуры:

$$e_i^j = \left(\frac{\partial \lg f_i}{\partial [\%j]} \right)_{[j] \rightarrow 0};$$

$$r_i^j = \left(\frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j]^2} \right)_{[j] \rightarrow 0};$$

$$e_i^j = \frac{h_i^j / 2.3R}{T} - \frac{s_i^j}{2.3R} = \frac{A}{T} + B \quad (8)$$

$$r_i^j = \frac{l_i^j / 2.3R}{T} - \frac{p_i^j}{2.3R} = \frac{C}{T} + D \quad (9)$$

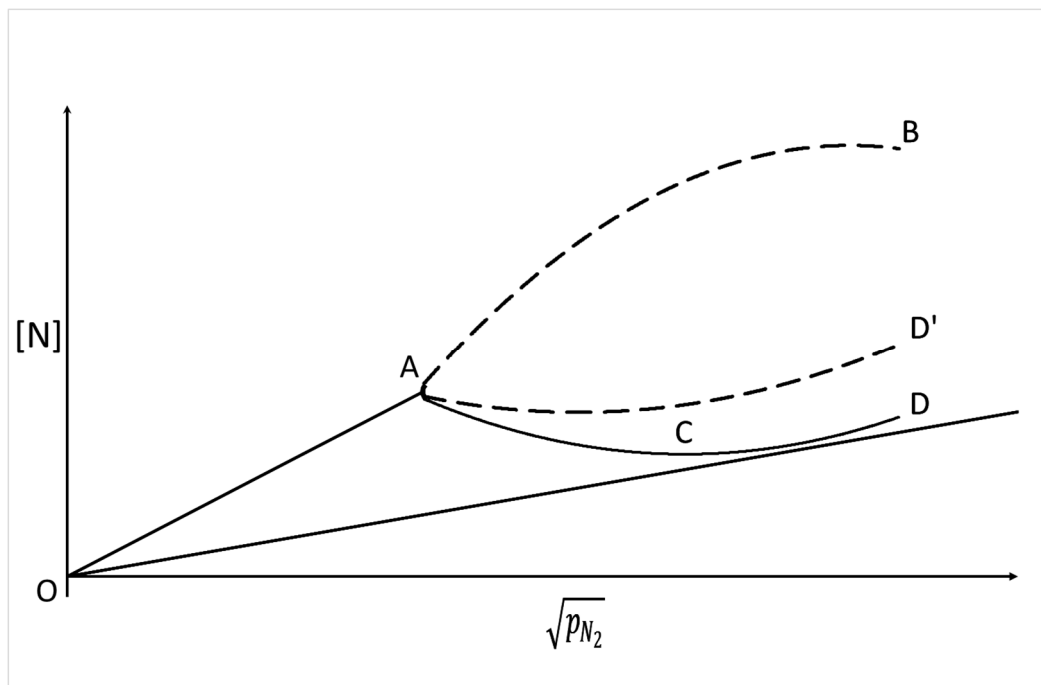
Здесь h_i^j, l_i^j – энтальпийные параметры первого и второго порядков;

s_i^j, p_i^j – энтропийные параметры первого и второго порядков;

R – универсальная газовая постоянная.

При определении характеристик нитридообразования применяют те же экспериментальные методики, что и при определении растворимости азота. Ни аппаратура,

ни методика при этом практически не отличаются от опытов по двухфазному равновесию. В общем виде характер взаимодействия азота с расплавом, содержащий нитридообразующий элемент R, описывают графиком, изображенным на рисунке 11 [79].



A – начало нитридообразования, OA – массовая доля азота в расплаве Fe-R-N, AB – общее количество поглощённого азота (в растворе и нитридной фазе), ACD и AD' – массовая доля азота, находящегося в расплаве в равновесии с нитридом.

Рисунок 11. Зависимость концентрации [N] в железе и расплаве Fe-R от давления

Образование и растворение нитрида титана в металлических расплавах можно описать уравнением (10):



Для удобства за стандартное состояние азота выбран 1% разбавленный раствор, а для титана – чистая жидкость. Это удобно в случае использования при расчетах коэффициента активности титана в железе γ_{Ti}^{∞} .

Константа равновесия (10) имеет вид:

$$K_{TiN} = \frac{a_{TiN}}{a_{[N]} \cdot a_{Ti}} = \frac{1}{f_{N\text{спл}} \cdot [N, \%]_{\text{спл}} \cdot \gamma_{Ti} \cdot X_{Ti}} \quad (11)$$

Где γ_{Ti} – коэффициент активности титана в расплавах на основе железа по отношению к стандартному состоянию «чистый жидкий титан».

Связь между f_i и γ_i определяется соотношением (12):

$$f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \cdot \frac{M_i 100}{M_m} \cdot \frac{x_i}{c_i} \quad [92], \quad (12)$$

где M_i и M_m – масса моля компонента i и масса моля основного сплава (без компонента i), соответственно;

γ^∞ – коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому компоненту, который также имеет температурную

зависимость вида $\gamma_i^\infty = \frac{A_{\gamma_i^\infty}}{T} + B_{\gamma_i^\infty}$.

Из уравнений (7) и (12) видно, что для того чтобы найти адекватные численные параметры модели – параметры взаимодействия с компонентами расплава (или их температурные зависимости) для расчета коэффициентов активностей азота и титана – необходимо большое количество экспериментальной информации по растворимости азота и нитрида титана в расплавах на основе железа.

Найденные разными авторами параметры взаимодействия были собраны в справочные таблицы, наиболее распространенные и часто используемые из них [99] и [100]. Следует отметить, что характеристики, рекомендованные авторами этих справочников, могут сильно отличаться, например, величины коэффициентов активности титана в чистом железе отличаются на порядок и равны в первом справочнике 0,037 (данные Fruehan на рис. 12) и 0,004 (данные Morita et. al. рис. 12) во втором, что не может не отражаться на результатах расчета. Это расхождение наглядно иллюстрирует рисунок 12, на котором

показаны температурные зависимости начального параметра γ_{Ti}^{∞} , найденные разными авторами [101].

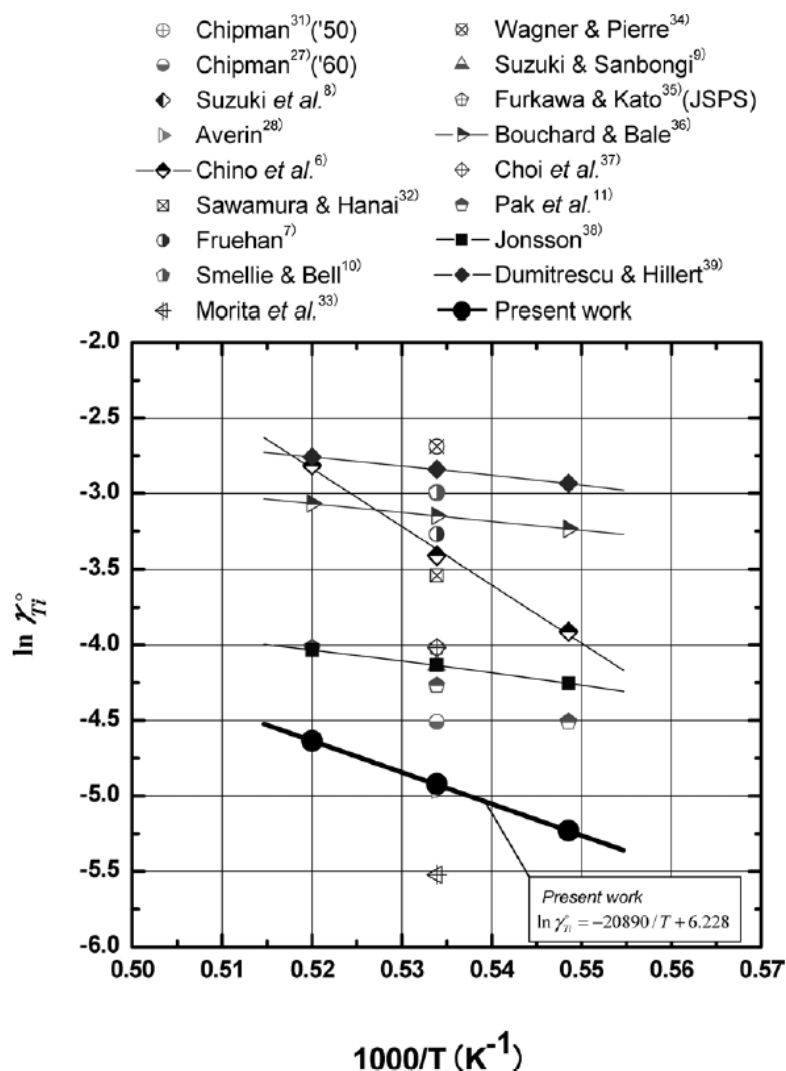


Рисунок 12. Температурная зависимость γ_{Ti}^{∞} в жидком железе при температурах 1823-1923 К [101]

Параметры взаимодействия (или их температурные зависимости), полученные разными авторами, тоже могут сильно отличаться друг от друга (даже по знаку). В таблицах 1 и 2 собраны параметры взаимодействия первого и второго порядка, найденные разными авторами.

Таблица 1 – Параметры взаимодействия первого порядка для N и Ti в железе

Параметр	Значение при $T = 1873$	Температурная зависимость	Метод	Источник
1	2	3	4	5
<i>Параметры титана</i>				
e_{Ti}^{Ti}	0,048	1873-1973 К	Отбора проб	[66]
	0,53	0,29 (1923 К), 0,26 (1973 К)	Отбора проб	[51]
	0,042	1873 К	ЭДС (Fe-Ti-O)	[102]
	0,048	1873 К	ЭДС (Fe-Ti-O)	[51]
	0,023	1873 К	Fe/Ag bath Iso-actitivy	[103]
	0,048	1900 К		[104]
e_{Ti}^N	-2,041	-19500/T+8.37		[51]
	-1,24	-29110/T+4,18		[51]
e_{Ti}^{Al}	0,0037	-		[103]
e_{Ti}^{Si}	-0,0256	177,5/T-0,12	Отбора проб	[67]
	2,1			[106]
	1,431			[107]
	0,064			[103]
e_{Ti}^{Cr}	0,028	1196/T-0,61	Отбора проб	[75]
	0,055			[99]
	0,022		Сивертса	[30]
	0,016		Fe/Ag bath Iso-actitivy	[103]
	0,024		Отбора проб	[69]
	0,024	406/T-0,1933	Отбора проб	[77]
	0,032		ЭДС	[110]
e_{Ti}^{Nb}	0,0495	1160/T-0,570	Отбора проб	[68]
e_{Ti}^{Mo}	0,01	1873-1973 К	Отбора проб	[68]
e_{Ti}^{Ni}	-0,0115	-345,6/T+0,173	Отбора проб	[76]
	0,009			[30]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
	0,0105			[103]
	-0,015			[111]
<i>Параметры азота</i>				
e_N^{Ti}	-0,36	-8507/T+4,18 (1873-1973 K)	Отбора проб	[66]
	-0,53	-6200/T+2,7 (1873-2023 K)	Сивертса	[38]
	-0,60	-5700/T+2,45 (1873-1973 K)	Отбора проб	[51]
	-0,63	1973 K	Отбора проб	[105]
	-0,90	-7240/T+3,0 (1853-1953 K)	Отбора проб	[33]
e_N^N	0			[108]
	0,038 (1973), 0,028 (2073) 0,020 (2173)	1973-2173		[71]
	0,035	1873		[113]
	0,051			[114]
	-115,5/T	-0,062		[115]
e_N^{Si}	0,491	-286,2/T+0,202		[67]
	0,047			[23]
	0,048			[105]
	0,038			[109]
	0,055			[116]
	0,060	171/T-0,031		[114]
	0,039	77,9/T-0,003		[115]
e_N^{Cr}	-0,045	-850/T+0,409	Отбора проб	[75]
	-0,06	147,8/T+0,019	Отбора проб	[77]
	-0,047			[99]
	-0,046	-164/T+0,0415		[30]
	-0,051	-153,8/T+0,031		[115]
	-0,047	-167/T+0,042		[114]
	-0,045			[117]
	-0,045			[23]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
e_N^{Zr}	-0,63			[118]
e_N^V	-0,093			[38]
	-0,094			[37]
e_N^{Nb}	-0,063			[38]
	-0,068	-280/T+0,0816		[119]
e_N^{Ta}	-0,032	-152/T+0,049		[99]
e_N^{Mo}	-0,011			[119]
e_N^W	-0,0015			[99]
e_N^{Mn}	-0,02			[99]
	-0,036	-133,3/T+0.035		[116]
	-0,017	-73/T+0.022		[114]
	-0.025			[117]
e_N^{Co}	0,011			[99]
e_N^{Ni}	0,010			[23]
	0,011			[112]
	0,012	-122,5/T+0,0774	Отбора проб	[76]
	0,011 (1853 K)			[35]
e_N^C	0.025			[99]
	0,0125			[117]
	0.090	191,4/T-0,012		[115]
	0,086	274/T-0,06		[114]
	0,08			[73]
e_N^O	0,05			[99]
	-0,264	1640/T-1,14		[114]
e_N^P	0,051			[99]
	0,044	85,5/T-0,002		[115]
e_N^S	0.013			[99]
e_N^{Al}		-332,2/T+0,194		[70]

Таблица 2 – Параметры взаимодействия второго порядка для N и Ti в железе

Параметр	Значение при $T = 1873$	Температурная зависимость	Метод	Источник
<i>Параметры титана</i>				
r_{Ti}^{Cr}	0		Отбора проб	[75]
	-0,0001			[30]
	0,0005			[103]
r_{Ti}^{Si}	0		Отбора проб	[67]
	-0,00065			[103]
r_{Ti}^N	0		Отбора проб	[77]
r_{Ti}^{Ni}	0		Отбора проб	[76]
	0,0005			[30]
	0,00037			[103]
<i>Параметры азота</i>				
r_N^{Cr}	0,0006	$-2,58/T + 0,0021$		[75]
r_N^{Si}	0		Отбора проб	[67]
r_N^{Ti}	0		Отбора проб	[77]
r_N^{Cr}	-0,0004			[99]
	0,00032	$1,67/T - 0,0006$		[30]
	0			[75]
r_N^{Ni}	0		Отбора проб	[76]
r_N^{Mn}	0,00158	$17,63/T - 0,011$		[116]
	0,0034			[113]
r_N^C	0,014			[73]

Для характеристики точности расчетов следует оценивать не разброс значений параметров, а конечные результаты расчетов, которые могут быть проверены в экспериментах.

1.3. Обобщение экспериментальных данных

Интерес к сбору и обобщению разных экспериментальных данных среди ученых всего мира наблюдается уже давно, но до сегодняшнего дня эта работа далека от завершения. Еще в 80-х годах прошлого века в Термоцентре им. В.П. Глушко РАН в

компьютерную базу данных была собрана информация о термодинамических и термохимических свойствах большого количества индивидуальных веществ. Данные собранные в базу, получившую название ИВТАНТЕРМО [120], предназначены для использования в научных исследованиях и инженерных расчетах, при постановке и планировании физико-химических исследований и натурных испытаний, в автоматизированных системах научной информации и системах автоматизированного проектирования. В настоящее время база данных содержит сведения о свойствах около 2600 веществ, образованных из 96 химических элементов.

В эти же годы был создан ряд зарубежных программных комплексов таких как Thermo-Calc [121], F*A*C*T [122] и многих других, предназначенных для анализа термодинамических систем в таких областях, как химия, металлургия, материаловедение, геохимия и т.д. Большинство созданных в то время программных комплексов активно развиваются, накапливая первичную информацию и являются важным аналитическим инструментом для прогнозирования технологических процессов. Как правило, доступ к базам, первичной информации и использованным в расчетах справочным величинам этих систем закрыт.

При производстве стали надежное прогнозирование поведения индивидуальных веществ и их взаимодействия также является часто важной технологической задачей. Азот относится к компонентам, который постоянно воздействует на жидкий металл в процессе его выплавки, независимо от способа производства стали.

В современных условиях важным представляется создание баз локальных экспериментальных данных в свободном доступе для возможности использования их при проверке различных моделей путем сопоставления расчетов с данными эксперимента.

Чаще всего обработку экспериментальных данных для поиска справочных характеристик осуществляют методом множественной регрессии (метод наименьших квадратов). Метод множественной регрессии – это математический метод, применяемый для решения различных задач, основанный на минимизации суммы квадратов расчётных значений функций от исходных экспериментальных значений. Он может использоваться для «решения» переопределённых систем уравнений (когда количество уравнений превышает количество неизвестных), для поиска решения в случае обычных (не переопределённых) нелинейных систем уравнений, для аппроксимации точечных значений некоторой функцией. Метод является одним из базовых методов регрессионного анализа для оценки неизвестных параметров регрессионных моделей по выборочным данным [123]. Здесь важным критерием является доверительный интервал расчета точечного значения с использованием аппроксимирующей функции. Доверительным

интервалом называют найденный по данным обработки выборки интервал, в который укладываются точечные значения с определенной доверительной вероятностью. При условии нормального распределения исходных точечных значений практически все значения (более строго - 99,7%) будут лежать в интервале $\pm 3\sigma$, в «двухсигмовый» интервал ($\pm 2\sigma$) попадет 95% значений, а в «односигмовый» ($\pm \sigma$) – около 68% точечных значений. По причине того, что за пределы «трехсигмового» интервала выходит ничтожная доля значений, эти значения можно принять промахами и отбросить. Здесь σ – среднееквадратическое отклонение исходных точечных значений от расчетных или от средней величины $\bar{x}$ (13):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (13)$$

Где x_i - i -й элемент выборки;

n - объём выборки;

$\bar{x}$ - среднее арифметическое выборки.

Точечными значениями при использовании метода наименьших квадратов может быть, например, и отклонение некой расчетной величины от экспериментального значения.

Для процедур согласования данных на сегодняшний день существует большое количество программ статистической обработки данных, таких как Statistica, разработанная компанией StatSoft Russia [123]. Программа включает практически все возможные методики статистического анализа, позволяет строить статистические зависимости, хорошо интегрируется с компьютерными программами для хранения информации, а также имеет дружелюбный интерфейс.

1.4. Выводы по литературному обзору

Проведенный анализ литературы ставит следующие задачи настоящей работы:

1. Сформировать для расплавов на основе железа базы экспериментальных данных о растворимости азота и нитрида титана;

2. Оценить точность расчета растворимостей азота и нитрида титана при использовании существующего набора справочных параметров взаимодействия азота и титана в расплавах на основе железа;
3. Выполнить взаимное согласование имеющейся экспериментальной информации – получить уточненный набор параметров взаимодействия азота и титана в расплавах;
4. Оценить повышение точности расчета растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа при замене существующего набора справочных параметров взаимодействия на уточненный;
5. Разработать основные элементы технологии получения титаносодержащих высокоазотистых сталей без сильного загрязнения металла нитридами и их скоплениями. Проверить сделанные разработки в эксперименте;
6. Исследовать загрязненность полученного металла нитридами и их скоплениями.

2. Базы данных о растворимости азота и TiN в расплавах на основе железа и взаимное согласование экспериментальной информации

2.1. Создание базы экспериментальных данных о растворимости азота в расплавах на основе железа

База данных о растворимости азота в расплавах на основе железа была создана по данным 53-х литературных источников, указанных в списке литературы. При создании базы использовали данные, приведенные как в таблицах, так и в виде графического материала. Данные представлены в виде электронных таблиц на основе Microsoft® Excel в форме, показанной в таблице 3.

Таблица 3 – Форма представления экспериментальных данных в базе растворимостей азота

№ ист.	T, К	P(N ₂), атм.	[N], %	[R ₁]*, %	[R ₂], %	...	[R _n], %

*Здесь [R₁] – [R_n] – концентрация компонентов в сплавах, кроме железа и азота (% масс.)

База содержит 2920 экспериментальных значений растворимости азота [N] в сплавах на основе железа. Температурный интервал составляет от 1620 до 2500 К, концентрации азота находятся в пределах от 0,002 до 5,179 масс. %. Сплавы, представленные в базе, кроме азота и железа содержат до десяти легирующих компонентов (всего 15 видов таких элементов).

Созданная база состоит из двух основных блоков и одного дополнительного. Первый блок содержит экспериментальную информацию о растворимостях азота в расплавах железа при различных температурах и давлениях. Все записи в первом блоке содержат ссылку на литературный источник, из которого заимствованы данные (номер источника). Полные сведения о литературных источниках представлены во втором из основных блоков.

Ниже будет описана процедура отбора пригодных для обработки значений, поэтому в базе также содержится дополнительный третий блок, состоящий из данных, принятых к окончательной обработке

Надо отметить, что лишь некоторые авторы приводят погрешности собственных измерений, в подавляющем большинстве работ такие оценки не приводятся. Ввиду скупой информации о методике экспериментов провести самостоятельно такую оценку не представляется возможным. Все, занесенные в базу значения, в первоначальном анализе приняты одинаково точными.

Сводная справка о содержании базы представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Сводная справка о содержании базы данных о растворимостях азота в расплавах на основе железа

Сплав	Количество точек	Температурный интервал, К	Концентрация легирующих масс. %	Источники информации
1	2	3	4	5
Fe – Al – N	141	1823-2023	[Al] – 0,093-5,7	[22], [23], [35], [44], [45], [46], [70]
Fe – B – N	71	1823-2023	[B] – 0,52 - 7,90	[53] и [54]
Fe – C – N	405	1723-2423	[C] – 0,152 - 5,57.	[23], [24], [25], [35], [48], [63], [73]
Fe – Cr – N	259	1811 - 2241	[Cr] – 0,69- 47,2	[21], [22], [23], [27], [30], [31], [33], [34], [55], [69]
Fe – Mn– N	107	1813 - 1903	[Mn] – 0,75 - 38,5	[23], [34], [35], [47], [55]
Fe – Mo – N	47	1823 - 2223	[Mo] – 0,98 - 28,5	[27], [33], [43]
Fe – Nb – N	57	1823 - 2373	[Nb] – 1,13 - 17,71	[23], [27], [38], [40], [49]
Fe – Ni – N	153	1750 - 2463	[Ni] – 1,37 - 59	[22], [23], [27], [30], [31], [35], [36]
Fe – P – N	50	1773 - 1923	[P] – 0,32- 9,37	[27] и [35]
Fe – S – N	30	1853 - 1879	[S] – 0,07- 4,32.	[23] и [52]
Fe – Si – N	100	1823 - 1973	[Si] – 0,04 - 10,91	[23], [27], [35], [55], [66]
Fe – Ta – N	68	1773 - 1983	[Ta] – 0,86 - 20,20	[23], [38], [41], [50]
Fe – Ti– N	129	1853 - 1973	[Ti] – 0,01 - 0,89	[33], [51], [66], [68]
Fe – V – N	324	1823 - 2416	[V] – 0,25 - 50,6.	[23], [27], [33], [37-51], [68]
Fe – W – N	24	1853 - 2223	[W] – 2,18 - 18,4	[23], [33], [53]
Fe – Cr – Ni – N	146	1723 - 2270	[Cr] – 1,5 – 40 [Ni] – 3,14 - 46,5	[22], [26], [30], [42], [60], [72]
Fe – Cr – Mn – N	53	1823 - 2260	[Cr] – 14 - 26 [Mn] – 1 - 15	[34], [55], [60]
Fe – Cr – Al – N	27	1803 - 2043	[Cr] – 5 и 10 [Al] –1 - 3	[46]
Fe – Cr – C – N	29	1804 - 2085	[Cr] – 68 [C] –1,84 - 7,8	[44]
Fe – Cr – Mo – N	11	1973 - 2173	[Cr] – 30 [Mo] – 15	[71]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Fe – Cr – Nb – N	52	1818 - 1923	[Cr] – 5,66 - 18 [Nb] – 2 - 10	[28], [65]
Fe – Cr – Ta – N	20	1764 - 2032	[Cr] – 5 - 10 [Ta] – 0,1 - 5,66	[50]
Fe – Cr – Ti – N	14	1868 - 1873	[Cr] – 17,55 - 18,20 [Ti] – 0,14 - 0,19	[32]
Fe – Cr – V – N	12	1868 - 1873	[Cr] – 30 [V] – 3	[71]
Fe – Ni – Al – N	29	1623 - 2025	[Ni] – 2 - 10 [Al] – 1,5 - 3	[56]
Fe – Ni – Ta – N	19	1785 - 2015	[Ni] – 5 - 10 [Ta] – 2 - 10	[50]
Fe – Si – Ti – N	6	1873 - 1973	[Si] – до 2-х [Ti] – 0,023 - 0,11	[66], [67].
Fe – Cr – Ni – Al – N	16	1621 - 2073	[Cr] – 17,3 - 18 [Ni] – 5,5 - 30 [Al] – 2 - 9	[46], [61]
Fe – Cr – Ni – Mn – N	87	1735 - 2056	[Cr] – 10 - 40 [Ni] – 7,7 - 8 [Mn] – 1,49 - 2,28	[42]
Fe – Cr – Ni – Mo – N	132	1743 - 2062	[Cr] – 10 - 40 [Ni] – 7,7 - 8 [Mo] – 2 - 11,47	[42], [72].
Fe – Cr – Ni – Ta – N	19	1781 - 1976	[Cr] – 18 [Ni] – 8 [Ta] – 2,5 - 20	[50]
Fe – Cr – Ni – Ti – N	74	1723 - 1873	[Cr] – 19 - 25 [Ni] – 31 - 35 [Ti] – 0,02 - 0,21	[23]
Fe – Cr – Mn – Si – N	13	1873	[Cr] – 20 [Mn] – 4 - 10 [Si] – 2 - 6	[55]
Fe – Cr – Mo – Ni – Al – N	27	1823 - 2073	[Cr] – 17,5 - 25 [Mo] – 1,95 - 8 [Ni] – 7,8 - 29 [Al] – 0,05 - 3	[46], [72]
Fe – Cr – Mn – C – Si – N	53	1729 - 1972	[Cr] – 15 - 27 [Mn] – 3,66 - 21 [C] до 0,6 [Si] – 0,9 - 2	[57], [58]
Fe – Cr – Ni – Mn – C – Si – N	57	1723 - 2013	[Cr] – 15,9 - 17,6 [Ni] – 4,26 - 5 [Mn] – 1,76 - 9,7, [C] – 0,01 - 0,19 [Si] – 0,12 - 10,2	[29], [59], [62]
Fe – Cr – Ni – Mn – C – Si – Mo – V – W – N	22	1975 - 2347	[Cr] – 4,1 [Ni] – 0,38 [Mn] – 0,38 [C] – 0,84 [Si] – 0,3 [Mo] – 5 [V] – 1.74 [W] – 6.5	[43]

2.2. Определение взаимосогласованных параметров взаимодействия для расчета коэффициентов активности азота в расплавах на основе железа

2.2.1. Вывод аппроксимирующей функции для процедуры согласования данных о растворимости азота в расплавах на основе железа

Подставив уравнения (8) и (9) в выражение (7), получим:

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n \left(\frac{A_i^j}{T} + B_i^j \right) \cdot [\%j] + \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_i^j}{T} + D_i^j \right) \cdot [\%j]^2 \quad (14)$$

Уравнение константы равновесия (2) можно также представить в виде зависимости (15)

$$\lg K_{[N]} = - \frac{\Delta G_{[N]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (15)$$

В обзоре литературы представлена температурная зависимость растворимости азота в чистом жидком железе с перегибом изобары Вант-Гоффа при 1973 К. Такая зависимость была получена путем анализа большого массива экспериментальных данных. Достоинством такой зависимости является то, что она описывает растворимость азота в чистом жидком железе более точно. Энтальпия растворения азота в жидком металле до 1973 К $\overline{\Delta H}_{[N]} = 10700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, а выше 1973 К $\overline{\Delta H}_{[N]} = 21000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$. Соответствующие им Энергии Гиббса $\Delta G_{[N]}^0$ имеют вид:

При $T \leq 1973\text{К}$:

$$\Delta G_{[N]}^0 = 10700 + 20,3 \cdot T, \text{ Дж/моль} \quad (16)$$

При $T > 1973\text{К}$:

$$\Delta G_{[N]}^0 = 21000 + 15,1 \cdot T, \text{ Дж/моль} \quad (17)$$

Учитывая (2), (14) и (15) можно вывести уравнение (18), которое представляет собой аппроксимирующую функцию для согласования экспериментальных данных. В результате этого согласования могут быть получены параметры для расчета растворимостей азота в расплавах на основе железа:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\Delta G_{[N]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} - \lg[N, \%]_{\text{спл}} + \frac{1}{2} \lg p_{N_2} = \left(\sum_{j=1}^n \left(\frac{A_N^j}{T} + B_N^j \right) \cdot [\%j] + \right. \\
& \left. + \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_N^j}{T} + D_N^j \right) \cdot [\%j]^2 \right)
\end{aligned} \tag{18}$$

Здесь: коэффициенты $A_N^j, B_N^j, C_N^j, D_N^j$ – подбираемые параметры

$\Delta G_{[N]}^0$ – табличное значение [92]

$T, p_{N_2}, [N, \%], [\%J]$ – данные каждого эксперимента в базе

2.2.2. Методика и результаты согласования данных о растворимости азота в расплавах на основе железа

Как уже отмечалось база данных содержит информацию о концентрациях азота от 0,002% до 5,179%. Для большинства практических расчетов имеют значение сплавы, содержащие не более 1 % ($p_{N_2} \leq 1,01$ Па). По этой причине для улучшения качества согласования сплавы, содержащие более 1% азота, не включали в массив для статистической обработки. Кроме этого к дальнейшей обработке не принимались измерения для сплавов, в которых содержание железа было меньше 50%.

В уравнении аппроксимирующей функции (18) левая часть может быть рассчитана из условий каждого эксперимента и известного табличного значения $\Delta G_{[N]}^0$. Она фактически представляет собой экспериментальное значение коэффициента активности азота $\lg f_{[N]}^{\text{эксп}}$ в исследованном расплаве железа (в каждой строке базы данных). Коэффициенты $A_N^j, B_N^j, C_N^j, D_N^j$ являются подбираемыми параметрами, определяющими расчетное значение $\lg f_{[N]}$.

Как уже было сказано выше, подбор этих параметров лучше всего проводить методом наименьших квадратов с помощью специализированной статистической программы Statistica.

Функция программы состоит в расчете экспериментальных значений коэффициентов активности азота $\lg f_{[N]}^{\text{эксп}}$ для всех строк обрабатываемой базы данных и далее – в подборе таких значений параметров $A[j], B[j], C[j], D[j]$, при которых среднее (для всех

строк базы) значение квадрата отклонения экспериментального $lgf_{[N]_{\text{эксп}}}$ от расчетного $lgf_{[N]}$ (то есть левой части уравнения (18) от правой) минимально.

Первичная обработка базы (2620 измерений) методом наименьших квадратов выявила ряд точек, результаты которых выходили за пределы $\pm 3\sigma$ (см. раздел 1.3) и сильно отличались (более, чем на 100%) от других подобных измерений при тех же температурах, давлениях и концентрациях компонентов, эти данные были в дальнейшем исключены из обработки. В их число вошли некоторые данные из работ [21, 23, 24, 26, 27, 33, 36, 38, 39, 20, 42, 48, 50, 54, 59, 68, 70]. Всего было исключено 104 значения (4%) что является естественным для результатов рассматриваемых высокотемпературных экспериментов. Таким образом в базу, пригодную к обработке, вошло 2516 измерений растворимости азота в расплавах железа.

Графический анализ, проведенный в программе Statistica показал, что распределение регрессионных остатков принятой к обработке базы близко к нормальному (см. рисунок 14).

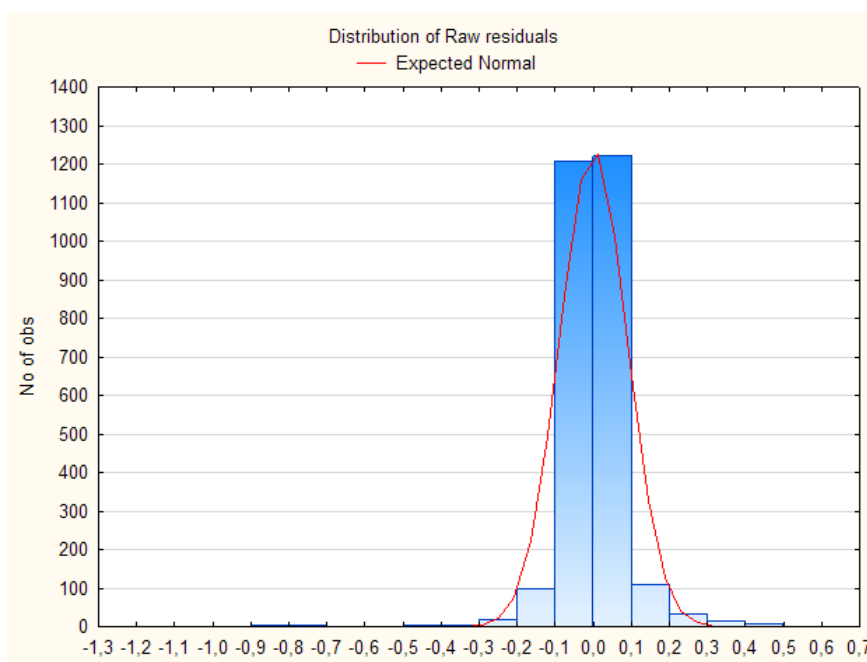


Рисунок 14. Распределение регрессионных остатков для базы экспериментальных данных (2516 значений) коэффициента активности азота $lgf_{[N]}$ в расплавах Fe в программе Statistica

Рекомендуемые на основе проделанной работы взаимосогласованные температурные коэффициенты для расчета параметров взаимодействия первого и второго порядка сведены в таблицу 5.

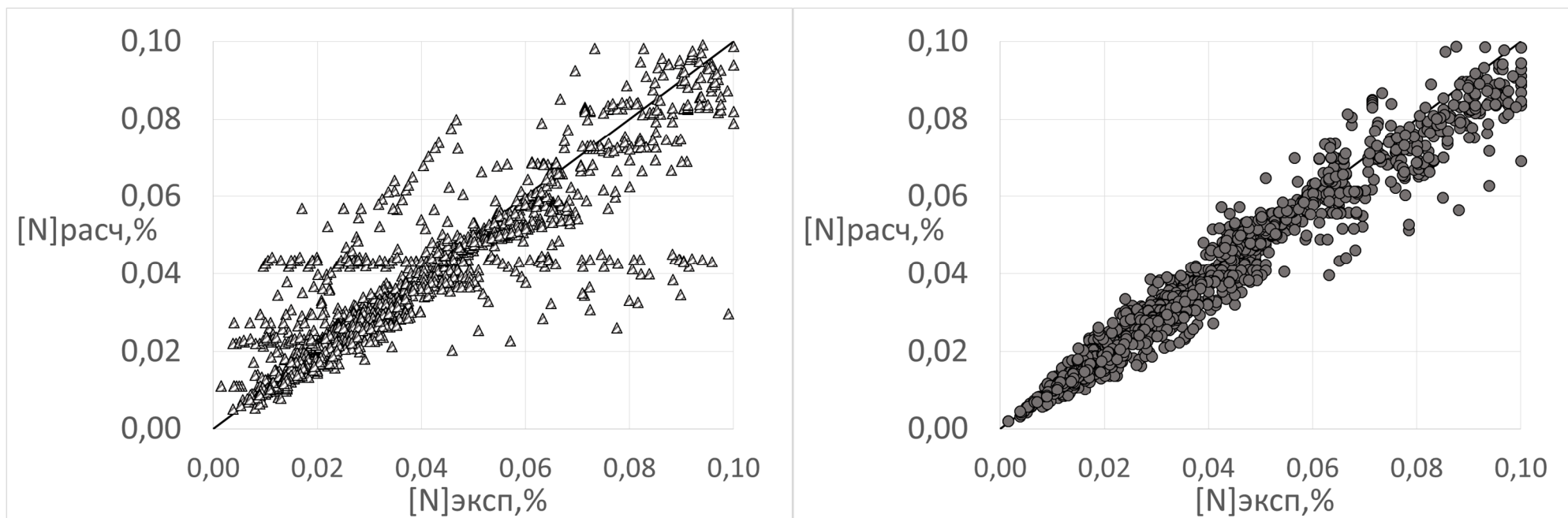
Таблица 5 – Рекомендуемые взаимосогласованные параметры взаимодействия азота в расплавах на основе железа

Элемент R	$e_N^R = A/T + B$		$r_N^R = C/T + D$		$e_{N, 1873}^R$	$r_{N, 1873}^R$
	A	B	C	D		
Al	-293,6	0,093	50,9	-0,022	-0,063	0,0051
B	731,7	-0,292	68,2	-0,036	0,099	0,0009
C	216,1	-0,018	37,0	-0,012	0,097	0,0077
Cr	-230,8	0,076	2,9	-0,001	-0,048	0,00032
Mn	72,9	-0,065	-10,8	0,006	-0,026	0,00029
Mo	31,3	-0,024	-2,1	0,001	-0,0071	-0,00018
Nb	-284,9	0,073	31,3	-0,014	-0,079	0,00245
Ni	54,8	-0,019	-0,9	0,00045	0,010	-0,00001
P	3,13	0,030	10,8	-0,00205	0,031	0,0037
S	9392	-5,08	-8386	4,53	-0,066	0,0521
Si	145,6	-0,035	-37,5	0,021	0,043	0,00063
Ta	-243,3	0,091	18,3	-0,009	-0,038	0,00064
Ti	30891	-16,9	-57137	30,7	-0,391	0,166
V	-303,9	0,058	4,64	-0,0013	-0,100	0,0012
W	-116,3	0,053	11,3	-0,005	-0,009	0,0005

После получения взаимосогласованных расчетных параметров с их использованием был проведен расчет равновесных концентраций азота $[N]_{\text{расч.}}$ для условий всех выбранных к согласованию экспериментальных точек (2516). После чего расчетное значение растворимости $[N]_{\text{расч}}$ было сопоставлено с экспериментальным $[N]_{\text{эксп}}$ по формуле (19):

$$\delta_i = \frac{[N]_i^{\text{эксп}} - [N]_i^{\text{расч}}}{[N]_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (19)$$

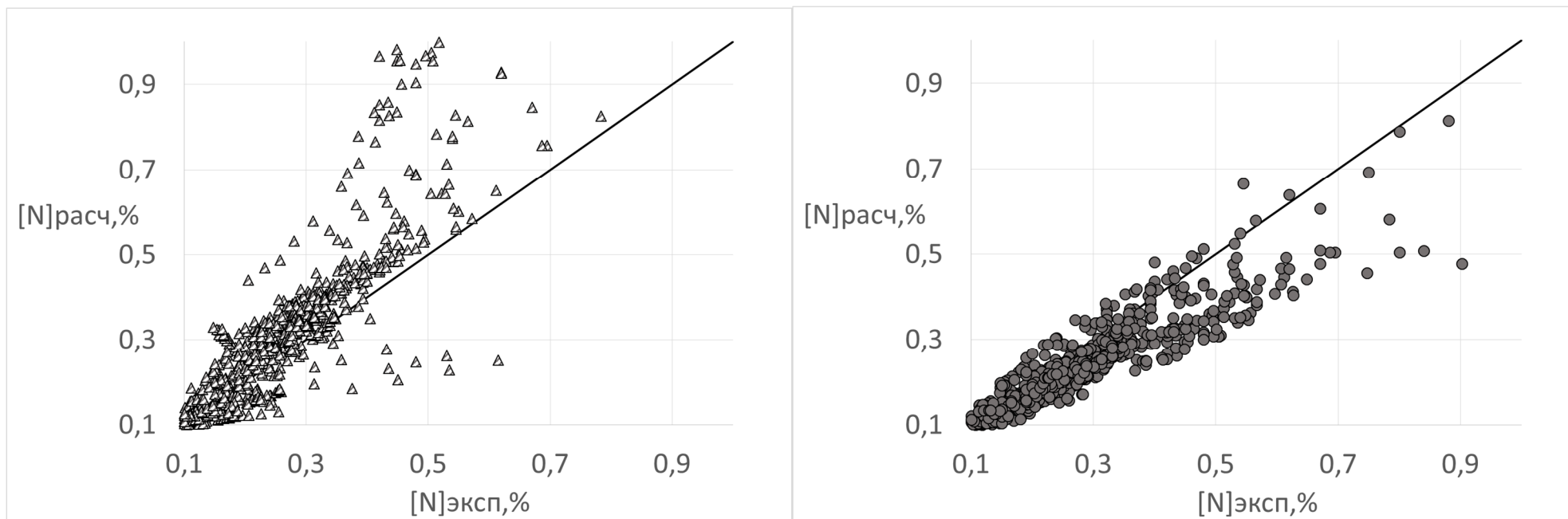
Для сравнения точности расчетов растворимости азота в расплавах железа с использованием согласованных параметров взаимодействия и справочных данных подобный расчет был проведен и с использованием справочных данных [92]. Сопоставление результатов расчета с экспериментом представлены на рисунках 15 и 16.



а) расчет с использованием литературных [92] справочных данных

б) расчет с использованием рекомендованных взаимосогласованных параметров взаимодействия

Рисунок 15. Сопоставление экспериментальных значений $[N]$ в расплавах на основе железа с расчетными по литературным справочным данным и с использованием данных настоящей работы, для экспериментальных данных с концентрацией $[N]$ менее 0,1%



а) расчет с использованием литературных [92] справочных данных

б) расчет с использованием рекомендованных взаимосогласованных параметров взаимодействия

Рисунок 16. Сопоставление экспериментальных значений $[N]$ в расплавах на основе железа с расчетными по литературным справочным данным и с использованием данных настоящей работы, для экспериментальных данных с концентрацией $[N]$ от 0,1% до 1%

Из представленных графиков видно, что с помощью новых согласованных параметров можно наиболее точно рассчитать растворимость азота в расплаве (равновесную концентрацию азота в двухфазной области).

Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов составило $\pm 15\%$, в этот доверительный интервал укладывается 68% расчетных результатов. В двухсигмовый интервал $\pm 30\%$, укладывается 95% результатов. При расчете по литературным справочным данным соответствующие доверительные интервалы более чем в 2 раза выше: $\pm 35,5\%$ и $\pm 71\%$ (рисунок 17).

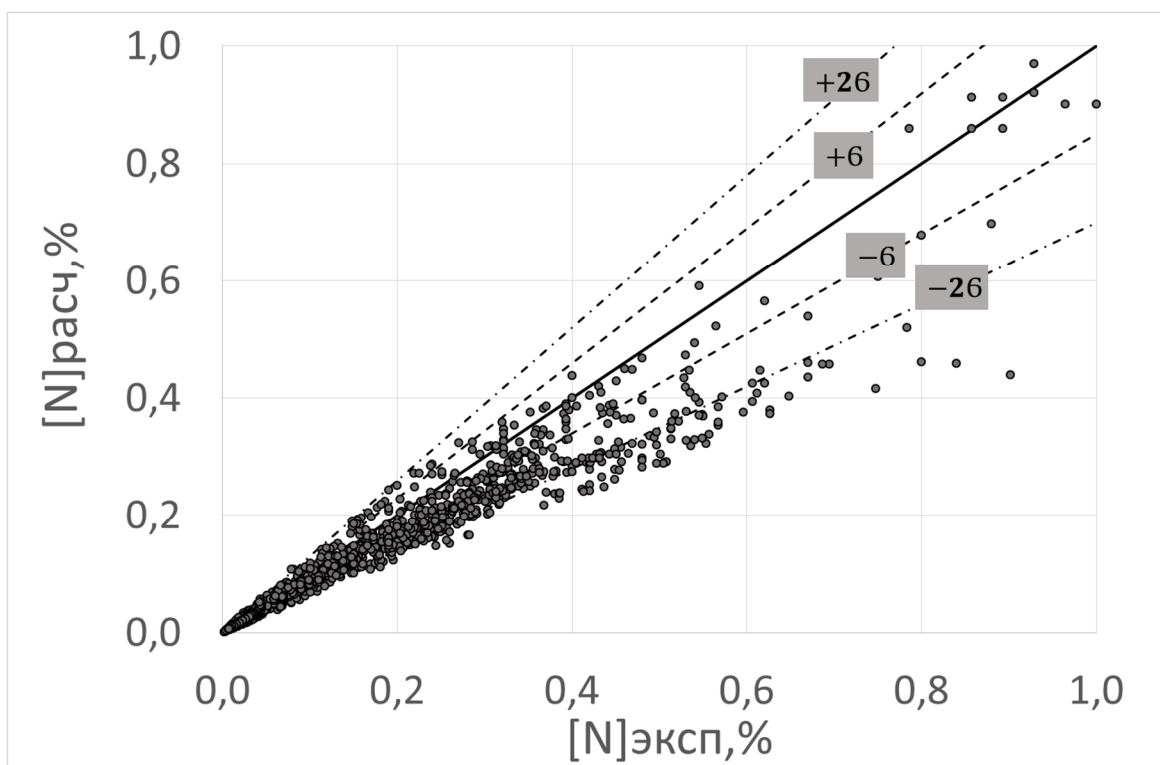


Рисунок 17. Доверительный интервал расчета растворимости азота в расплавах на основе железа (2516 измерений) с использованием рекомендуемых параметров взаимодействия

2.3. Создание базы экспериментальных данных о растворимости TiN в легированных расплавах на основе железа

Необходимость создания базы экспериментальных данных и последующее взаимное согласование параметров для расчета коэффициента активности титана

обусловлена тем, что при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных в 3-х фазной области были обнаружены сильные расхождения.

Для расчета растворимости титана в расплавах на основе железа удобно воспользоваться уравнением (11). В практических расчетах, уравнение (12) применяется в сокращенном виде [92], так как уточнение в большинстве случаев ничтожно мало (гораздо меньше погрешности определения коэффициента активности):

$$f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad (20)$$

Запишем уравнение константы равновесия с учетом (20):

$$\lg K_{TiN} = -\lg f_{N_{\text{спл}}} - \lg [N, \%]_{\text{спл}} - \lg X_{Ti} - \lg f_{Ti} - \lg \gamma_{Ti}^\infty \quad (21)$$

В приведенных ниже расчетах для коэффициентов активности титана f_{Ti} и γ_{Ti}^∞ использовали общепринятые табличные величины [92], а для расчета коэффициента активности азота f_N ранее найденные согласованные параметры взаимодействия (см. таблицу 5).

На рисунке (18) показано сопоставление расчета равновесной концентрации азота в 3-х фазной области, при образовании TiN с результатами экспериментов из работы [66].

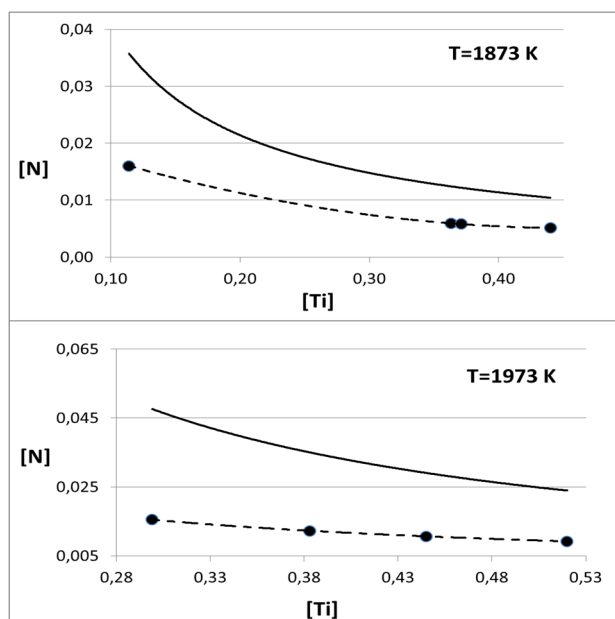


Рисунок 18. Равновесные с TiN содержания азота в расплавах Fe-Ti-N при разных температурах, -----экспериментальные данные, — результаты расчета

При этом при сопоставлении экспериментальных значений той же работы, но для двухфазной области, с расчётными не наблюдается значительных расхождений (рисунок 19)

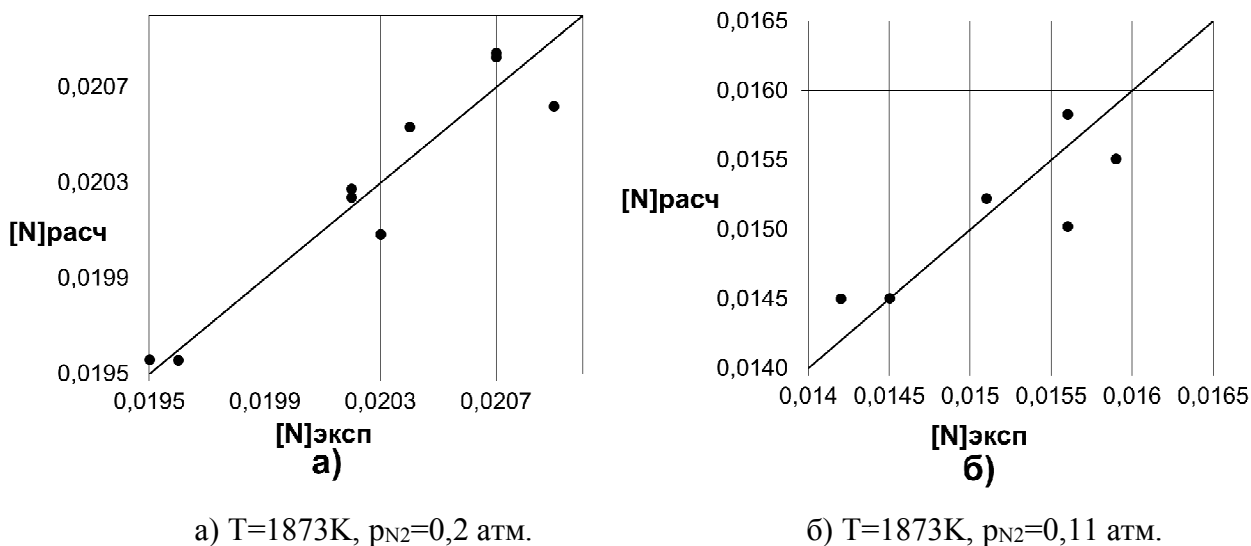


Рисунок 19. Сопоставление расчетных значений растворимости азота $[N]$ в расплаве Fe-Ti-N и экспериментальных значений [66]

Из представленных рисунков (18) и (19) следует, что такое большое расхождение может быть связано только с неточным расчетом коэффициента активности титана. Соответственно существует необходимость уточнения расчетных параметров условий растворения/образования нитридов титана в расплавах на основе железа, которое можно провести только на основе большого количества экспериментальных данных.

Необходимые исходные экспериментальные данные были собраны в единую базу из 17-ти литературных источников, указанных в списке литературы. При создании базы использовали данные, приведенные как в таблицах, так и в виде графического материала.

Структура базы о растворимостях TiN на основе электронных таблиц Microsoft® Excel аналогична описанной ранее базе о растворимостях азота (см. таблицу 3). База содержит более 330 измерений в расплавах на основе железа. Диапазон исследованных температур составляет 1723K-2073K, содержание титана от 0,2% до 2% (масс.), азота - от 0,004% до 0,212%. Сплавы, представленные в базе, кроме азота, титана и железа, содержат до четырех легирующих компонентов (всего 7 видов таких элементов).

База состоит из двух основных блоков (экспериментальных значений растворимости TiN и литературных источников) и одного дополнительного

(экспериментальные значения, использованные в статистической обработке). Процедура отбора принятых к обработке значений будет описана ниже.

Сводная справка о содержании базы представлена в таблице 6.

Таблица 6 – Сводная справка о содержании базы о растворимостях TiN в расплавах на основе железа

Сплав	Количество точек	Температурный интервал, К	Концентрация легирующих масс. %	Источники информации
1	2	3	4	5
Fe – Ti – N	81	1853 - 1973	[Ti] – 0,06 до 1,1,	[66], [67], [51], [68], [33], [38], [79], [80]
Fe – Si – Ti – N	50	1843 - 1923	[Ti] – 0,05 - 0,2 [Si] – 0,3 - 2,3,	[66], [67], [84]
Fe – Cr – Ti – N	34	1793 - 1923	[Ti] – 0,04 - 0,35 [Cr] – 7 - 30	[75], [77], [78]
Fe – Mo – Ti – N	26	1873 - 1973	[Ti] – 0,05 - 0,35 [Mo] – 0,2 - 3,3 ,	[68]
Fe – Nb – Ti – N	16	1873 - 1973	[Ti] – 0,16 - 0,31 [Nb] – 0,2 - 2,2	[68]
Fe – Ni – Ti – N	38	1723 - 1923	[Ti] – 0,07 - 0,25 [Ni] – 2,9 - 29,8	[76], [78]
Fe – Cr – Ni – Ti – N	59	1723 - 1873	[Ti] – 0,06 – 0,25% [Cr] – 18 - 25% [Ni] – 5 - 35 %	[26], [78]
Fe – Cr – Ni – Si – Ti – N	29	1853 - 1903	[Ti] – 0,07 – 1,9% [Cr] – 15 и 18% [Ni] – 7 и 9 % [Si] – 0,7 %,	[82], [83]

2.4. Определение взаимосогласованных параметров взаимодействия для расчета коэффициента активности титана в расплавах на основе железа

2.4.1. Вывод аппроксимирующей функции для согласования данных о растворимостях TiN в расплавах на основе железа

Константу равновесия для уравнения (10) можно выразить в виде зависимости (22):

$$\lg K_{[N]} = -\frac{\Delta G_{[TiN]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (22)$$

Энергия Гиббса реакции (10), рассчитанная по справочным данным [92], равна:

$$\Delta G_{[TiN]}^0 = 360700 + 81 \cdot T, \text{ Дж} \quad (23)$$

Тогда, учитывая приведенные зависимости (22), (23), а также (8) и (9) получим уравнение аппроксимирующей функции (24):

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta G_{[TiN]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} - \lg f_{N\text{спл}} - \lg [N, \%]_{\text{спл}} - \lg X_{Ti} = \\ & = \left(\sum_{j=1}^n \left(\frac{A_{Ti}^j}{T} + B_{Ti}^j \right) \cdot [J, \%] + \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_{Ti}^j}{T} + D_{Ti}^j \right) \cdot [J, \%]^2 \right) + \left(\frac{A_{\gamma Ti}^\infty}{T} + B_{\gamma Ti}^\infty \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь коэффициенты $A_{Ti}^j, B_{Ti}^j, C_{Ti}^j, D_{Ti}^j, A_{\gamma Ti}^\infty, B_{\gamma Ti}^\infty$ – подбираемые параметры для расчета параметров взаимодействия

$T, [N, \%], [J, \%], X_{Ti}$ – данные каждого эксперимента в базе

$f_{N\text{спл}}$ – коэффициент активности азота, рассчитанный по взаимосогласованным параметрам взаимодействия (таблица 4)

2.4.2. Методика и результаты согласования о растворимости TiN в расплавах на основе железа

Перед процедурой статистической обработки из базы были исключены результаты экспериментов, полученные при давлении более 1 атм, а также сплавы содержание железа в которых было менее 50 %. В итоге выбранный диапазон был представлен 273-мя измерениями.

В уравнении аппроксимирующей функции (24) левая часть уравнения (фактически представляющая экспериментальное значение коэффициента активности титана $\lg f_{Ti\text{эксп}}$) может быть рассчитана из условий каждого эксперимента и известного значения $\Delta G_{[TiN]}^0$ (23). Коэффициенты A_{Ti}^j , B_{Ti}^j , C_{Ti}^j , D_{Ti}^j , $A_{\gamma_{Ti}}^\infty$, $B_{\gamma_{Ti}}^\infty$ являются подбираемыми параметрами, определяющими расчетное значение $\lg f_{Ti}$.

Подбор коэффициентов функции (24) проводили методом наименьших квадратов в программе Statistica, при котором были подобраны такие значения параметров A_{Ti}^j , B_{Ti}^j , C_{Ti}^j , D_{Ti}^j , $A_{\gamma_{Ti}}^\infty$, $B_{\gamma_{Ti}}^\infty$, которые обеспечивали наименьшее (для всех строк в базе) минимальное среднее значение квадрата отклонения экспериментального значения $\lg f_{Ti\text{эксп}}$ от расчетного $\lg f_{Ti}$.

Надежное определение e_{Ti}^N в выбранном диапазоне по имеющимся экспериментальным данным не представляется возможным из-за малого диапазона концентраций азота и их малой величины. Поэтому было принято решение e_{Ti}^N найти из условия взаимности (25) по ранее найденной величине e_N^{Ti} (см. таблицу 5).

$$e_i^j = \frac{M_i}{M_j} \cdot e_j^i + \frac{M_j - M_i}{230 \cdot M_j} \quad (25)$$

Здесь M_j и M_i – молярные массы соответствующих элементов

Подставив известные значения в уравнение (25) получили температурную зависимость e_{Ti}^N :

$$e_{Ti}^N = \frac{105900}{T} - 58$$

Параметр взаимодействия второго порядка был принят равным нулю. Температурные коэффициенты e_{Ti}^N были введены в обрабатываемую матрицу в виде констант.

Первичная обработка базы (273 измерения) методом наименьших квадратов выявила ряд точек, результаты которых выходили за пределы $\pm 3\sigma$ (см. раздел 1.3) и сильно отличались (более, чем на 100%) от других подобных измерений при тех же температурах, давлениях и концентрациях компонентов, эти данные были в дальнейшем исключены из обработки. Данные работы [82], были полностью исключены из обработки, так как сильно отличались от результатов других работ. Скорее всего существует ошибка в представленных результатах. Большое количество точек работы [83] также было исключено из работы, так как в работе не был представлен точный состав экспериментальных расплавов, что влияет на результат расчета. Всего было исключено 20 точек (7,3%), что является естественным для результатов рассматриваемых высокотемпературных экспериментов. Таким образом в базу, пригодную к обработке, вошло 253 измерения растворимости азота в расплавах железа.

График распределения остатков (см. рисунок 20), построенный с помощью программы Statistica, показал, что распределение регрессионных остатков довольно симметрично (распределено нормально) относительно нуля.

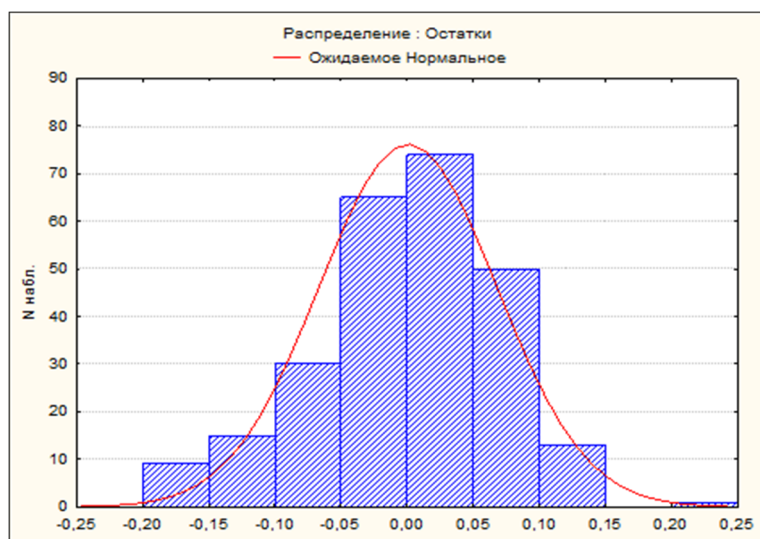


Рисунок 20. Гистограмма распределения относительных погрешностей аппроксимирующей функции (24), построенная с помощью программы Statistica

На основе проделанной работы были получены рекомендуемые взаимосогласованные температурные коэффициенты для расчета параметров взаимодействия титана первого и второго порядка (таблица 7).

Таблица 7 – Взаимосогласованные температурные зависимости параметров взаимодействия Ti в расплавах на основе железа

Элемент j	$e_{Ti}^j = \frac{A}{T} + B$		$r_{Ti}^j = \frac{A}{T} + B$		$e_{Ti,1873}^j$	$r_{Ti,1873}^j$	Литературные данные [92]	
	A	B	C	D			$e_{Ti,1873,табл.}^j$	$r_{Ti,1873,табл.}^j$
Cr	431,4	-0,213	-18,9	0,0097	0,017	-0,0003	0,055	-0,0001
Mo	6404	-3,26	-2197	1,12	0,159	-0,05	-	-
Nb	10150	-5,14	-4066	2,08	0,280	-0,09	-	-
Si	4990	-2,53	-1611	0,81	0,134	-0,05	-	-
Ti	303	-0,13	-2,3	0,001	0,032	-0,0002	0,013	-0,1
N	105900	-58,0	0,0	0,0	-1,46	0,0	-1,800	-
Ni	-74	-0,039	-2,93	0,0016	0,0005	0,00004	0,009	0,0005

Была также уточнена величина коэффициента активности титана в чистом железе $\gamma_{Ti,1873}^\infty=0,059$, и его температурная зависимость:

$$lg\gamma_{Ti}^\infty = -14900/T + 6,73 \quad (26)$$

Значение $\gamma_{Ti,1873}^\infty$, является важной характеристикой, сильно влияющей на результаты расчетов. В литературе имеется множество значений $\gamma_{Ti,1873}^\infty$ (и его температурной зависимости), полученных разными авторами. Диапазон этих значений довольно широк. На рисунке 21 проведено сопоставление температурной зависимости величины γ_{Ti}^∞ , найденной в настоящей работе, с данными других авторов в координатах изобары Вант-Гоффа.

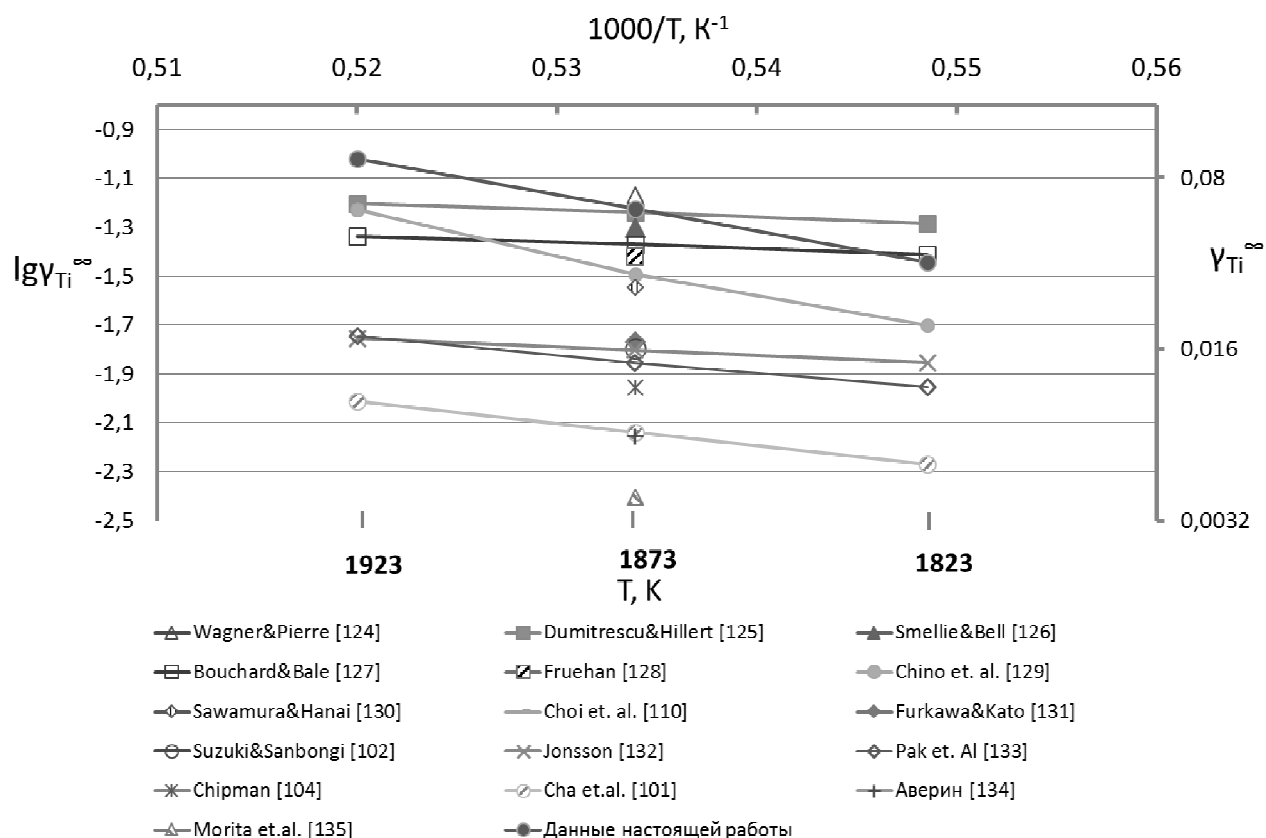


Рисунок 21. Сопоставление литературных значений $\lg \gamma_{Ti}^{\infty}$, с результатом настоящей работы

Следует отметить, что полученная величина $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,059$ хорошо согласуется с данными [124] и близка к значениям, полученным в работах [125, 126, 127]. Значение $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,037$ [128], рекомендуемое известным справочным изданием [99], почти вдвое меньше, чем найденное в настоящей работе. Значение $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,004$ [135], выбранное авторами широко используемого справочника [100], - ещё меньше (более, чем на порядок).

Для иллюстрации адекватности модели был проведен расчет равновесной концентрации азота в равновесии с нитридом для условий, всех оставшихся после отбросов, экспериментальных данных – по вновь найденным взаимосогласованным параметрам и по имеющимся в литературе параметрам [92] для расчета коэффициента активности титана и взаимосогласованных данных для расчета коэффициента активности азота. Этот расчет был сопоставлен с соответствующим экспериментальными значениями. Результаты расчетов представлены на рисунке 22:

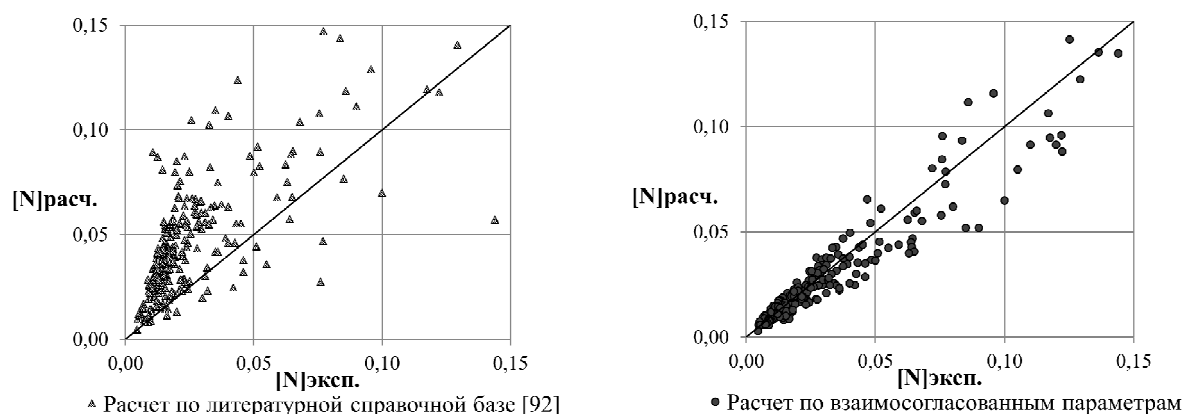


Рисунок 22. Сопоставление экспериментальных значений $[N]_{\text{равн}}$ в расплавах в контакте с TiN с результатами расчетов по литературным справочным данным и расчета с использованием данных настоящей работы

Из представленных графиков видно, что с помощью новых взаимосогласованных параметров можно значительно точнее рассчитать растворимость нитрида в расплаве (концентрацию азота в равновесии с TiN).

Таким образом, обеспечена возможность значительного повышения точности расчетов растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа. Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов составило $\pm 19\%$ (доверительная вероятность 68%). В двухсигмовый интервал $\pm 38\%$, укладывается 95% результатов. При расчете по литературным справочным данным соответствующие доверительные интервалы в 6 раз выше: $\pm 116\%$ и $\pm 232\%$ (рисунок 23).

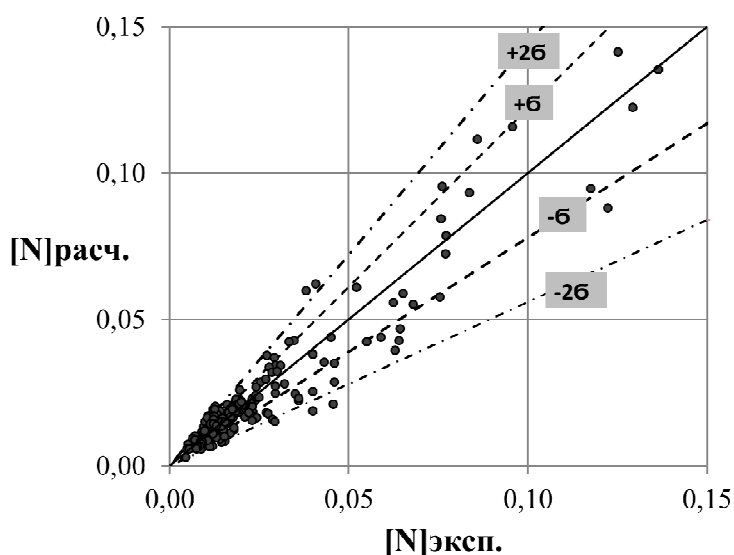


Рисунок 23. Доверительный интервал расчета растворимости TiN в расплавах на основе железа (242 измерения) с использованием рекомендуемых параметров взаимодействия

2.5. Доступ к базам и создание сайта для расчета условий нитридообразования в расплавах на основе железа

Для упрощения подобных расчетов нитридообразования (в части поиска исходных данных, выполнения вычислений, построения графиков) был создан сайт www.nitridy.ru. Кроме расчета растворимости TiN, на сайте можно рассчитать образование AlN, VN и ZrN, но для расчета коэффициентов активности Al, V и Zr пока используются общепринятые литературные данные.

Пример расчета с использованием указанного сайта представлен на рисунках 24 и 25. На рисунке 24 показана страница ввода условий задачи: состава стали, типа нитрида (например, TiN), расчетного интервала концентраций нитридообразующего элемента (например, титана от 0,1% до 1,0%) и шага изменения концентрации (например, 0,1%). После нажатия кнопки «РАССЧИТАТЬ» на экране появляется кривая растворимости нитрида (равновесных значений [%N] в зависимости от концентрации нитридообразующего элемента) при заданной температуре (см. рисунок 25).

Расчет растворимости нитридов в расплавах сталей

Состав стали

Марка стали	Задать самостоятельно
-------------	--

Элемент	%, масс.
C	0.03
Si	0.7
Mn	1.5
S	0.03
P	0.03
Cr	18
Ni	10
Mo	0.00
Nb	0.00
Al	0.00
V	0.00
W	0.00
Ti	0.00
B	0.00
Ta	0.00

Условия нитридообразования

Нитридообразующий элемент	☒ Ti ☐ V ☐ Al ☐ Zr						
Пределы концентрации, % масс.	<table><tr><th>мин.</th><th>макс.</th><th>шаг</th></tr><tr><td> 0.10 </td><td> 1.00 </td><td> 0.10 </td></tr></table>	мин.	макс.	шаг	0.10	1.00	0.10
мин.	макс.	шаг					
0.10	1.00	0.10					
Температура расчета, К	1873						

Рисунок 24. Пример ввода на сайте www.nitridy.ru начальных условий задачи

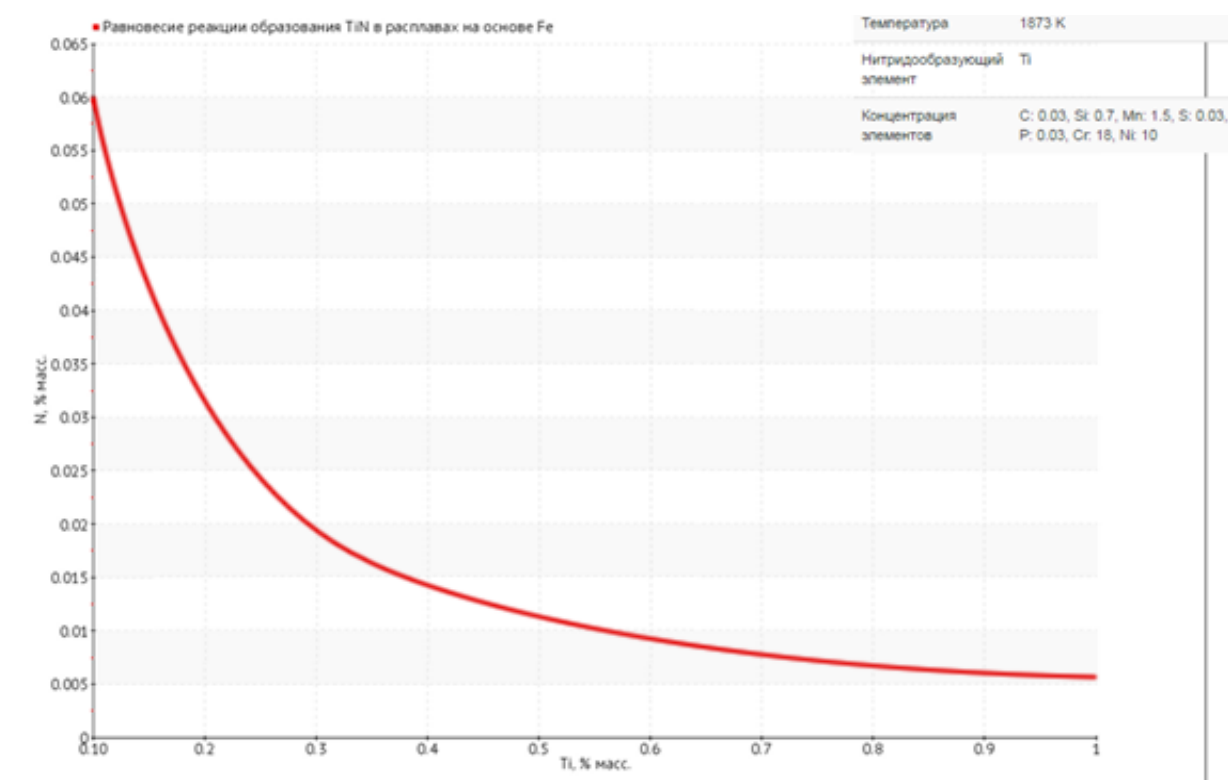


Рисунок 25. Пример результатов расчета растворимостей TiN в расплавах заданного интервала при температуре 1873 K на сайте www.nitridy.ru

Также на сайте предложены в полном объеме использованные базы данных условий растворимости N и TiN (рисунок 26).

Базы экспериментальных данных

[База экспериментальных данных растворимостей N в расплавах на основе железа.](#)

[База экспериментальных данных растворимостей TiN в расплавах на основе железа.](#)

Рисунок 26. Ссылка для скачивания файлов созданных экспериментальных баз растворимости азота и TiN в расплавах на основе железа

2.6. Выводы по главе 2

По итогам проведенной работы по взаимному согласованию имеющихся данных с целью определения расчетных характеристик для расчета коэффициента активности азота и титана в расплавах на основе железа можно сделать следующие выводы:

1. Сформирован банк данных о растворимости азота в расплавах на основе железа с 15-ю основными компонентами легированных сталей, содержащий более 2900 измерений из 53-х литературных источников. Банк доступен для общего пользования в сети интернет и уже используется;
2. Сформирован банк данных о растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа с 7-ю основными компонентами легированных сталей, содержащий около 330 измерений из 17-и литературных источников. Банк доступен для общего пользования в сети интернет;
3. Обеспечена возможность значительного повышения точности расчетов растворимости азота в расплавах на основе железа. Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов составило $\pm 15\%$, в этот доверительный интервал укладывается 68% расчетных результатов. В двухсигмовый интервал $\pm 30\%$, укладывается 95% результатов. При расчете по литературным справочным данным соответствующие доверительные интервалы более чем в 2 раза выше: $\pm 35,5\%$ и $\pm 71\%$;
4. Обеспечена возможность значительного повышения точности расчетов растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа. Среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментов составило $\pm 19\%$ (доверительная вероятность 68%). В двухсигмовый интервал $\pm 38\%$, укладывается 95% результатов. При расчете по литературным справочным данным соответствующие доверительные интервалы в 6 раз выше: $\pm 116\%$ и $\pm 232\%$;
5. На основе анализа экспериментальных данных уточнена величина коэффициента активности титана в чистом железе $\gamma_{Ti.1873}^{\infty}=0,059$;
6. Для упрощения расчетов условий образования в расплавах нитридов (TiN, AlN, VN, ZrN) за счет освобождения пользователя от поиска исходных данных, выполнения вычислений, построения графиков разработан общедоступный сайт www.nitridy.ru. На сайте в полном объеме доступны использованные базы данных по растворимостям азота и нитрида титана.

3. Основные элементы технологии получения сталей, легированных азотом и титаном

3.1. Применение усовершенствованных расчетов условий нитридообразования в расплавах реальных сталей

Прогнозы растворимости TiN в расплавах реальных сталей с помощью рекомендованных справочных характеристик были выполнены для двух сталей типа X18H12T (18/12) и X20H20T (20/20). Принятые для расчета составы этих сталей приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Принятые составы сталей

Наименование	[C]	[Si]	[Mn]	[S]	[P]	[Cr]	[Ni]	[Nb]	[Ti]
X18H12T (18/12)	0,03	0,35	1,7	0,007	0,01	18	12,8	0,02	0,3-0,9
X20H20T (20/20)	0,1	0,5	1	0,02	0,03	20	20	0	0,3-0,9

Применительно к таким сталям была проведена дополнительная проверка адекватности расчетов с использованием рекомендованных справочных данных (см. таблицы 5, 7 и уравнение (26)). Для этого на близких к выбранным сталям по составу расплавах, по которым имеются экспериментальные данные [26, 78] были рассчитаны кривые растворимости нитрида титана для условий этих экспериментальных данных. Экспериментальные точки показаны на рисунке 28 в овалах вместе с пунктирными расчетными кривыми (5, 6) для соответствующих условий экспериментов. Видно, что отклонения расчетных значений [N%] от экспериментальных, как и ранее при проверке на более широком массиве данных (см. рисунок 22), хорошо согласуются с экспериментом. Таким образом, адекватность новых справочных характеристик можно считать достаточно подтвержденной.

Результаты расчетов при разных температурах для сталей, приведенных в таблице 8, тоже показаны на рисунке 28 кривыми 1, 2 (для расплавов типа (18/12)) и 3,4 (для расплавов типа (20/20)).

Помимо этого, для расплавов типа (20/20) при температуре 1600°C был проведен расчет растворимостей TiN с помощью системы Thermo-Calc¹ [121]. Результаты этого расчета приведены на рисунке 26 (кривая 7).

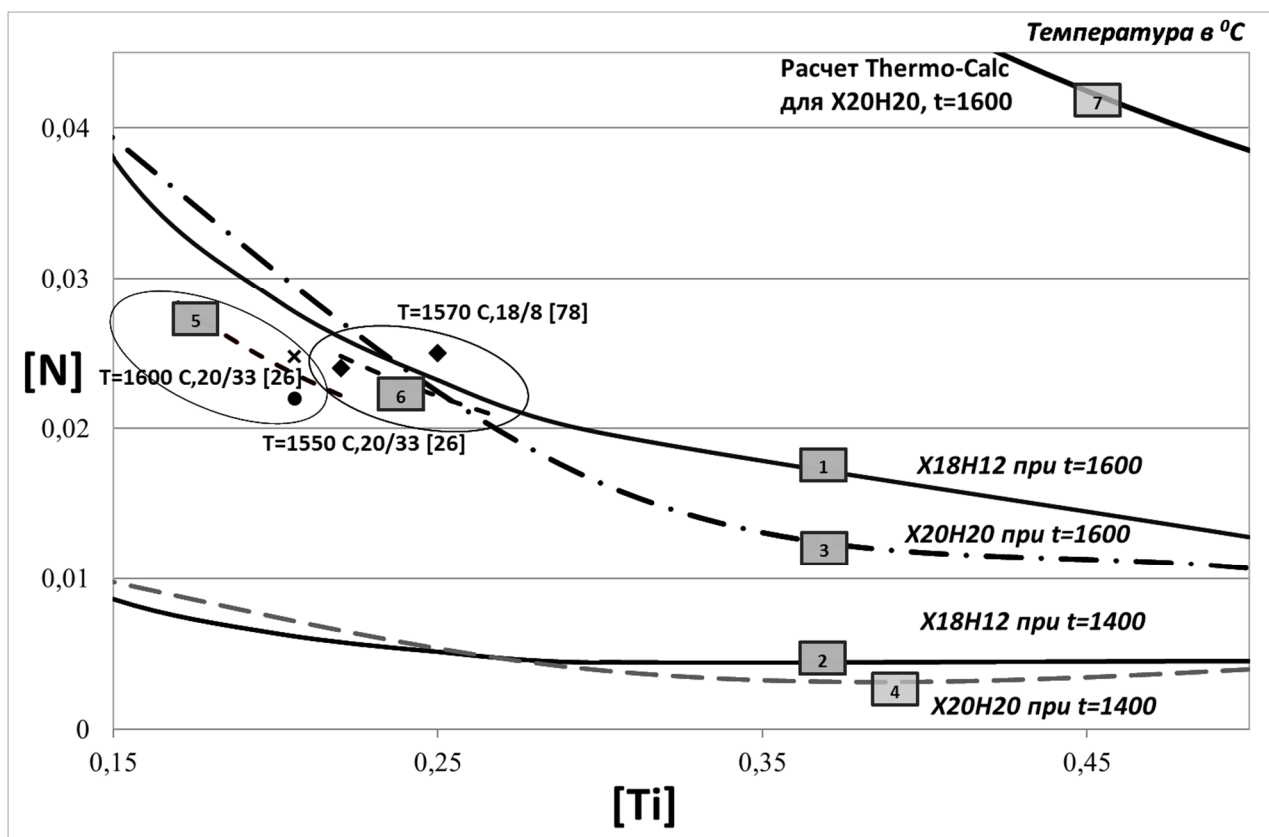


Рисунок 26. Результаты расчетов растворимости TiN для расплавов типа (18/12) и (20/20)

Из рисунка видно, что полученные с использованием программы Thermo-Calc значения растворимостей TiN (кривая 7) в несколько раз превышают согласующиеся с экспериментом результаты расчетов, выполненных на основе уточненных (рекомендованных) справочных характеристик (кривая 3). Вероятнее всего, это связано с большим отличием (почти вдвое) наиболее часто используемого справочного значения коэффициента активности титана в расплавах железа, представленного в работе [128] и, по-видимому, используемого также и в программе Thermo-Calc, от значения, найденного в настоящей работе на основе анализа широкой базы экспериментальных данных (уравнение 26).

¹ Расчеты с использованием системы Thermo-Calc выполнены с помощью А.В. Хван - руководителя НИЦ "Термохимия Материалов" НИТУ МИСиС.

Из выполненных расчетов следует, что для получения металла без сильного загрязнения вредными нитридами и их скоплениями азот в стали типа 20/20 с 0,4% Ti на стадии кристаллизации должен быть на уровне не более 0,006%. Для стали типа 18/12 при концентрациях титана 0,2% для получения металла без большого количества вредных нитридов азот при кристаллизации должен быть не более 0,01 %, при концентрациях титана до 0,4% – не более 0,008%. Для получения такого металла требуются достаточно чистые исходные материалы и применение вакуумной плавки.

Таким образом при оценке растворимостей TiN в наших расплавах и, с их помощью, концентраций азота, исключаящих образование в металле большого количества крупных нитридов титана и их скоплений, более надёжными следует считать расчеты с использованием рекомендуемых в настоящей работе справочных данных.

3.2. Основная идея эксперимента с целью получения стали, легированной одновременно азотом и титаном

В качестве объекта исследования была выбрана сталь типа X18H12T, которая применяется в сварных конструкциях, для работы в контакте с азотной кислотой и другими средами окислительного характера; в некоторых органических кислотах средней концентрации, органических растворителях, атмосферных условиях и т.д.

Чтобы получить в выбранной стали повышенное содержание азота без загрязнения металла большим количеством нитридных включений перспективным представляется твердофазное азотирование металла при температуре 1200⁰C (после кристаллизации). Такой процесс известен давно, например, [20, 136], однако, о промышленном применении твердофазного азотирования для сталей с титаном не известно. Большой интерес в данном случае представляет исследование процесса твердофазного азотирования аустенитных сталей с титаном.

Очевидно, что для обеспечения успеха исходный металл также не должен содержать крупных нитридных включений. Необходимый для этого уровень содержания азота в этом металле определяется в основном термодинамикой нитридообразования.

3.3. Материалы, оборудование и методика проведения эксперимента

Исходный металл марки 08X18H12T был выплавлен в вакуумной индукционной печи. Его состав приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Состав исходный стали 08X18H12T, % масс.

[C]	[Si]	[Mn]	[S]	[P]	[Cr]	[Ni]	[Nb]	[Ti]	[W]	[V]	[Mo]	[Cu]	[Co]	[Al]	[N]
0,03	0,35	1,2	0,007	0,01	18	12,8	0,02	0,31	0,03	0,03	0,09	0,04	0,03	0,03	0,012

Как уже отмечалось, результаты расчетов, представленные на рисунке 28, показали, что для исключения возможности образования в исходном металле выбранного состава на стадии его разливки и кристаллизации большого количества вредных нитридных включений необходимо иметь содержание азота в нем на уровне не более 0,008 – 0,011%. Фактическое содержание азота в выбранном исходном металле – 0,012% – можно считать достаточно близким к указанному диапазону.

Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 27.

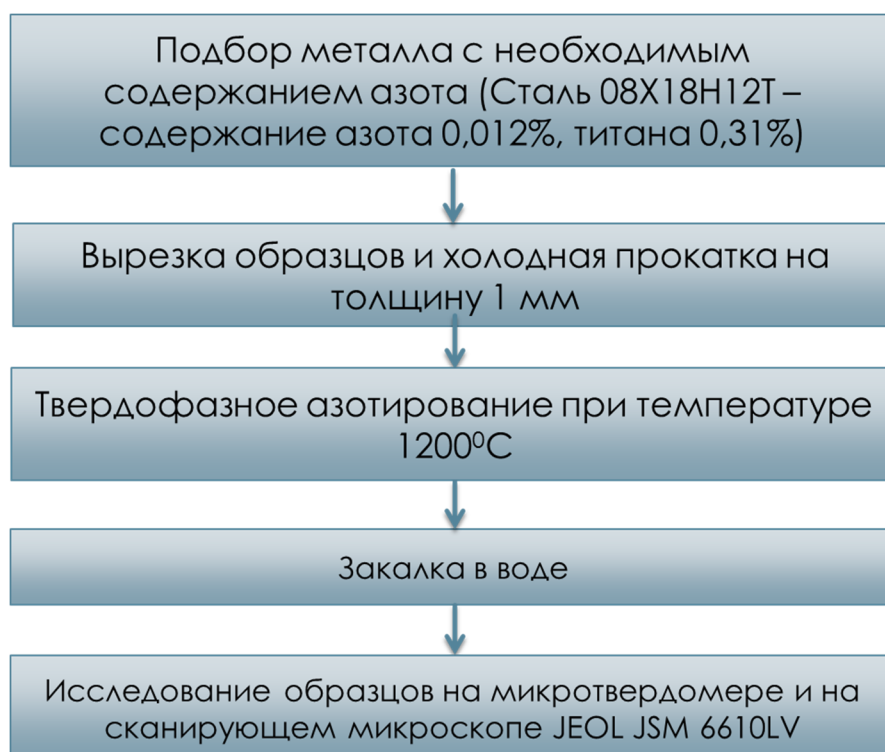


Рисунок 27. Схема проведения лабораторного эксперимента по твердофазному азотированию стали типа (18/12)

Из образцов горячекатаного исходного металла диаметром 80 мм и толщиной 10 мм (рисунок 28) были вырезаны пластины толщиной 4-5 мм.

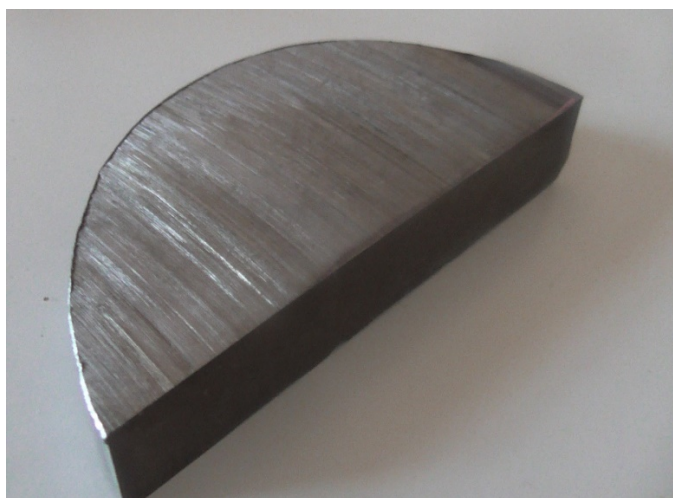


Рисунок 28. Исходный металл марки 08Х18Н12Т в разрезанном виде

Далее пластины были подвергнуты холодной (при комнатной температуре) прокатке на лист толщиной 1 мм (рисунок 29). Прокатка металла была проведена на стане «Дуо/Кварто -100/800» с диаметром валков 100 мм при участии специалистов кафедры «Технологии и оборудования трубного производства (ТОТП)» НИТУ «МИСиС». Всего к обработке было подготовлено 3 образца толщиной 1 мм, шириной 23 мм и длиной около 100 мм.



Рисунок 29. Образец стали 08Х18Н12Т подвергнутый холодной прокатке на толщину 1мм

Процедура твердофазного азотирования проводилась в производственной лаборатории кафедры Metallургии стали и ферросплавов института ЭкоТех НИТУ «МИСиС». Для химико-термической обработки образцов была использована печь Таммана с внутренним диаметром нагревателя 100 мм. Печь оснащена системой подачи азота и хромель-алюмелевыми термопарами для контроля температуры (рисунок 30). Твердофазное азотирование проводили в печи Таммана,



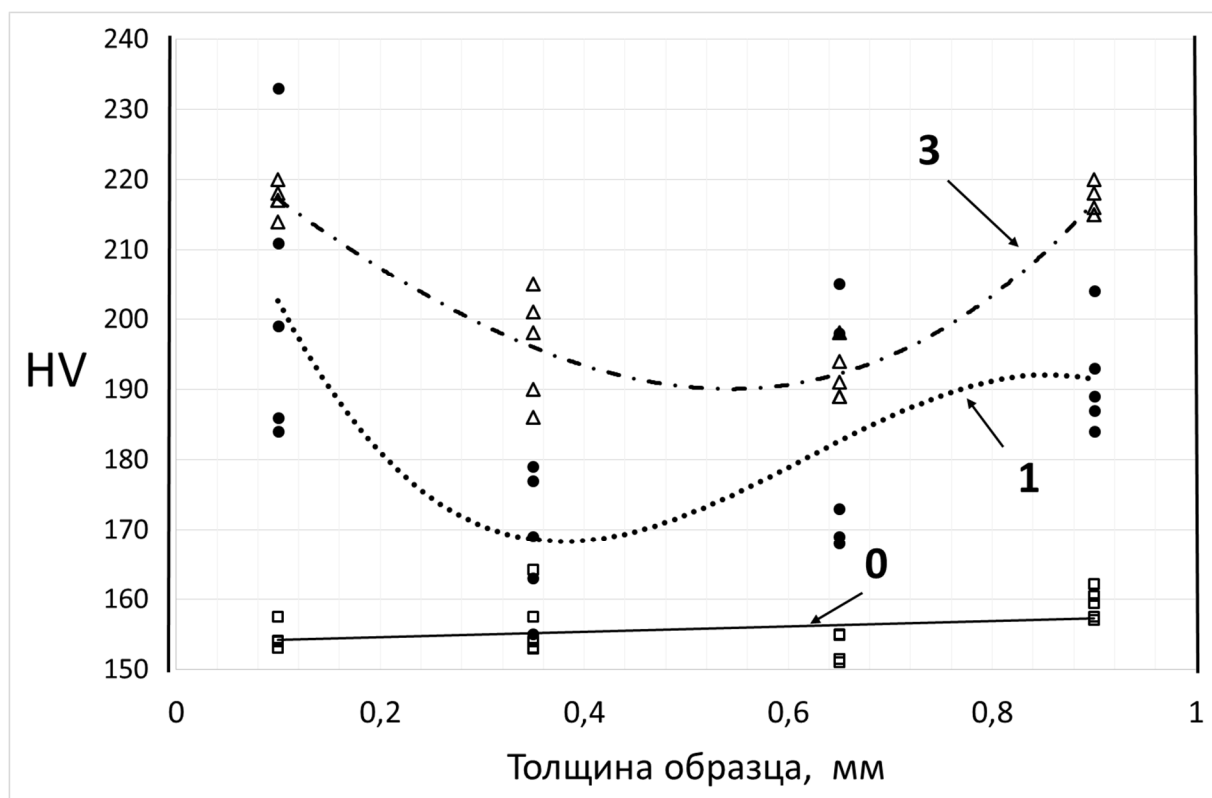
Рисунок 30. Внешний вид печи Таммана, подготовленной к процедуре твердофазного азотирования

В нагретую до 1200°C печь помещали одновременно все 3 образца, которые удерживались внутри специально изготовленной корзинкой из нихромовой ленты. Для создания атмосферы азота, применяли газообразный азот особой чистоты 1 сорта (99,999%), ГОСТ 9293-74. Длительность обработки варьировали от 1 до 3-х часов. Процедуру завершали закалкой образцов в воде.

3.4. Результаты экспериментов

Среднее содержание азота в металле после 3-часового азотирования, определенное с помощью анализатора Leco TC-600 в пробе, насверленной перпендикулярно поверхности листа, составило 0,4%.

О глубине азотирования металла в условиях проведенных опытов можно судить по приведенным на рисунке 31 кривым микротвердости металла на поперечном срезе листа. Исследование проводили на микротвердомере Виккерса Wilson® Tukon 1102/1202.



0 – исходный образец, 1 – 1 час выдержки в атмосфере азота, 3 – 3 часа выдержки в атмосфере азота

Рисунок 31. Результаты исследования микротвёрдости по толщине образцов стали 08X18H12T

Исследование нитридных включений в полученных образцах проводили на поперечных срезах листа с помощью растрового электронного микроскопа марки JEOL JSM 6610LV в УНЦ «Международная школа микроскопии» НИТУ «МИСиС» при участии И.В. Дорофиевич. Общую оценку загрязненности стали нитридными включениями делали в соответствии с ГОСТ 1778-70 на шести образцах при увеличении $\times 100$ сравнением с эталонными шкалами. Крупных нитридов (более 0,5 мкм) и их скоплений не обнаружено.

На рисунке 32 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа включений. Видно, что рассматриваемые включения однозначно являются нитридами титана.

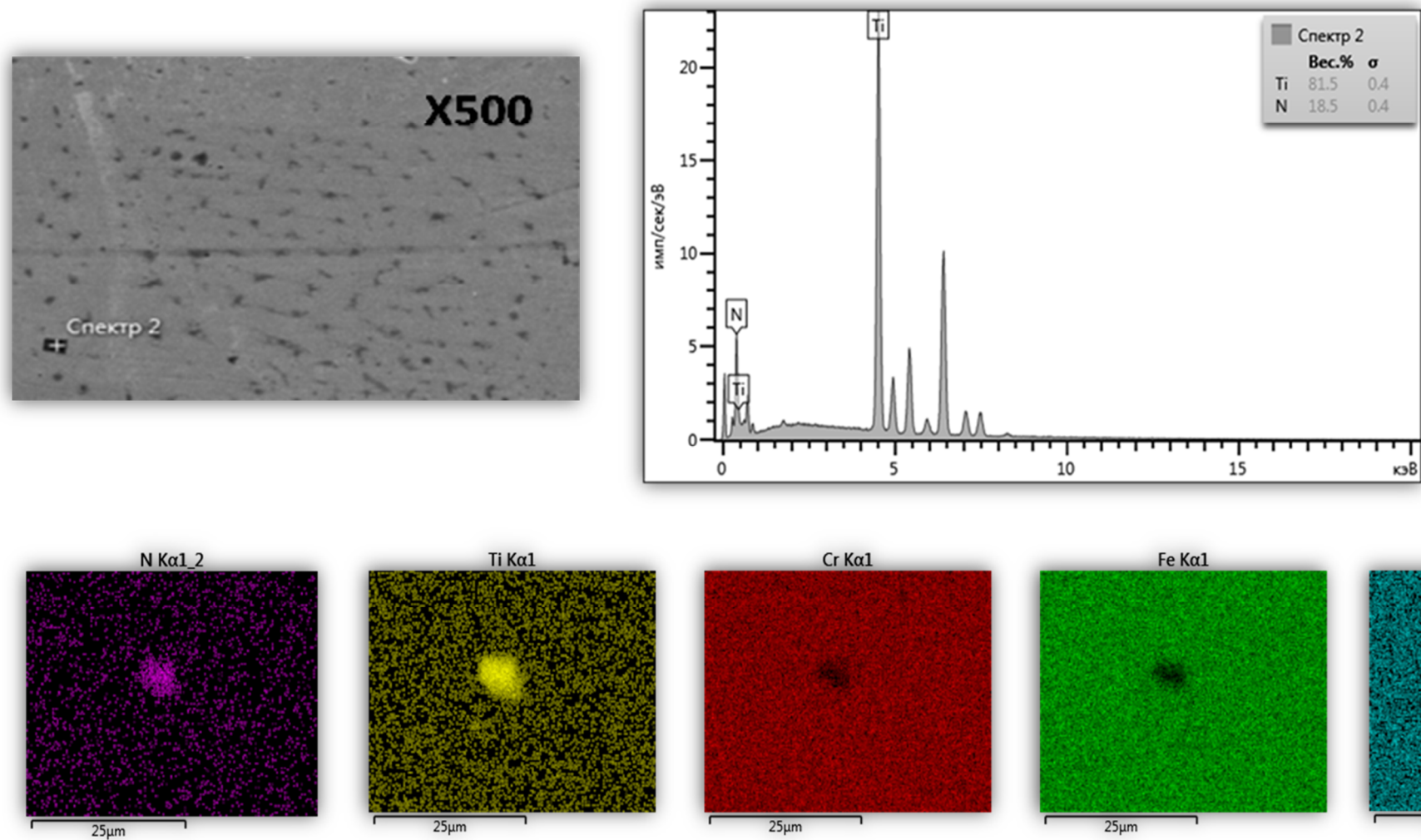
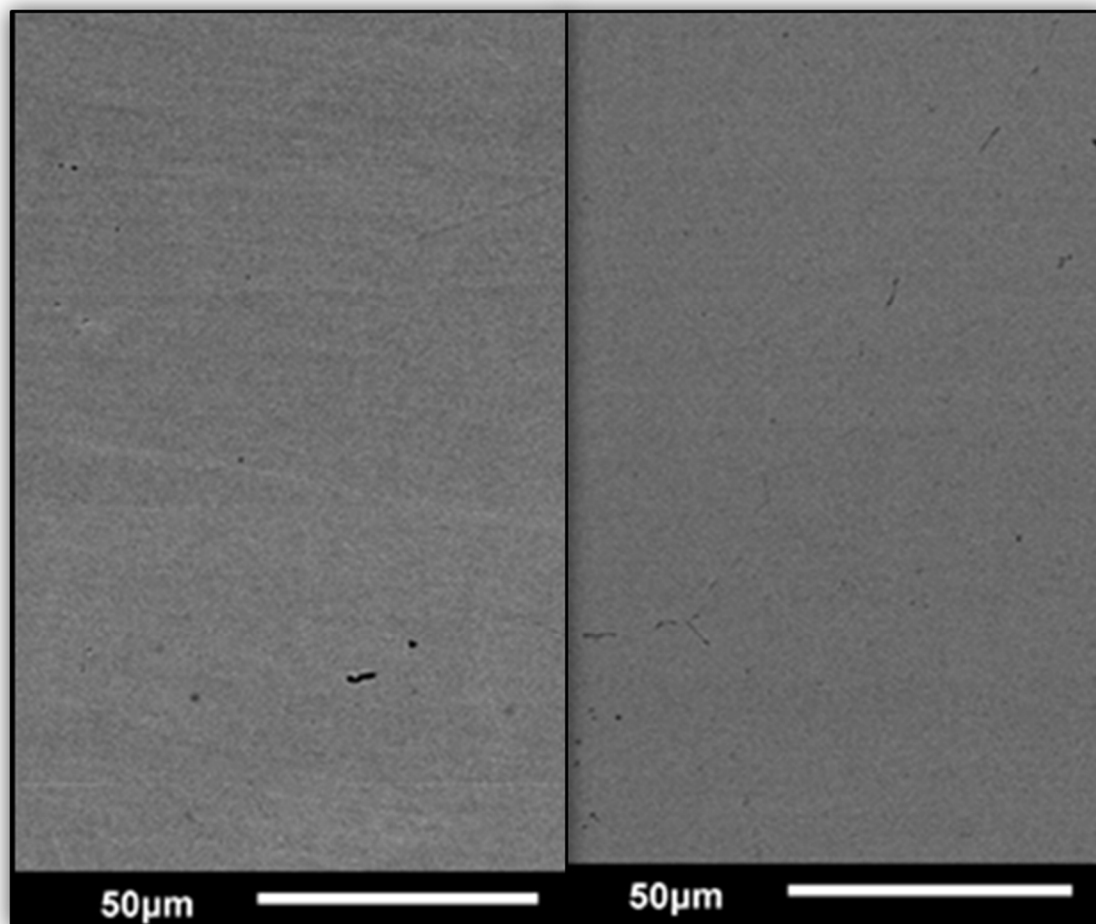


Рисунок 32. Результаты микрорентгеноспектрального анализа стали 08X18H12T

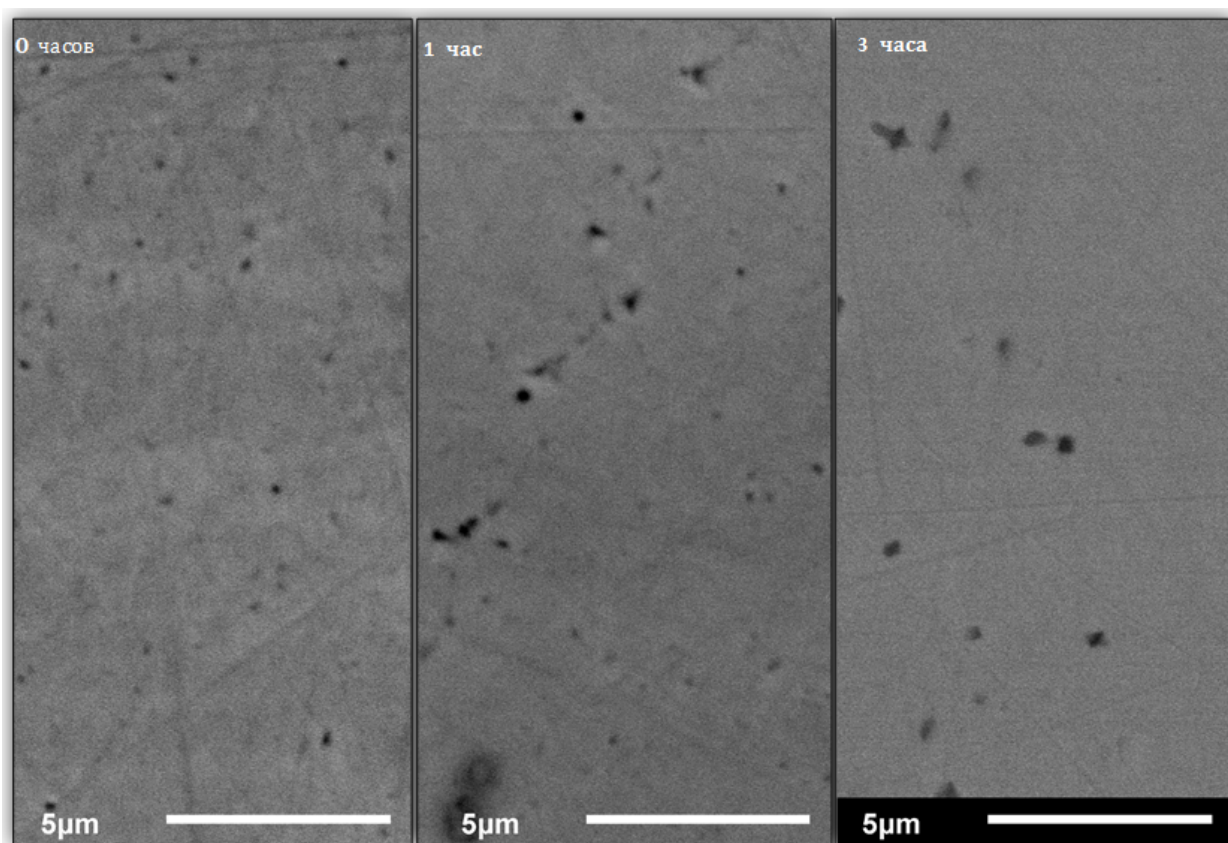
Как видно из рисунков 33 и 34, основная масса неметаллических включений в полученных образцах имеет размеры не более 0,5 мк. Крупных включений нитридов титана, свойственных титансодержащим нержавеющей сталям, выплавляемым по обычным технологиям, в образцах нет.



а) Исходный металл

*б) Металл после 3 –х часовой выдержки
в атмосфере азота при 1200⁰С*

Рисунок 33. Электронно-микроскопические снимки исходного металла X18H12T и металла после 3-х часового твердофазного азотирования при увеличении x500



а) Исходный металл

б) Металл после часовой выдержки в атмосфере азота при 1200⁰С

в) Металл после 3 –х часовой выдержки в атмосфере азота при 1200⁰С

Рисунок 34. Электронно-микроскопические снимки исходного металла X18H12T и металла после 1-часового и 3-х часового твердофазного азотирования при увеличении x5000

3.5. Обсуждение результатов исследований

В результате твердофазного азотирования содержание азота в стали увеличилось в несколько раз (с 0,012 до 0,4%) и, несмотря на присутствие в стали 0,31% титана. По содержанию азота она вполне может считаться высокоазотистой. Это важный результат, который может привести в дальнейшем к появлению многих разнообразных сталей, легированных одновременно титаном и азотом – титансодержащих высокоазотистых сталей.

Кроме этого, как видно из рисунка 31, процесс насыщения металла азотом по истечении 3-х часов ещё далек от завершения. При необходимости дальнейшее

повышение содержания азота в стали может быть обеспечено увеличением длительности азотирования. Можно, по-видимому, добиться этого и за счет перехода от азотной атмосферы к азотно-аммиачным и другим смесям с учетом богатейшего опыта поверхностного азотирования сталей. В этом случае можно будет очевидно избежать образования на поверхности листа оксидной пленки, которая наверняка должна снижать скорость и предельно достижимый уровень азотирования.

Рисунок 34 показывает, что в ходе азотирования происходил рост включений от 0,1-0,3 до 0,3-0,5 мк. Это свидетельствует о том, что в условиях проведенной химико-термической обработки температурно-концентрационные условия обеспечивали высокую термодинамическую стабильность нитридов титана. Очевидно, что, меняя эти условия, можно управлять ростом (или, наоборот, растворением) включений нитридов титана. Очевидно также, что наряду с ростом наблюдаемых включений происходит рост и более мелких нитридов титана, которые на приведенном фото не видны. Для их обнаружения требуются специальные исследования. Эти включения могут играть в стали роль упрочняющей фазы.

Кроме этого, следует ожидать значительного положительного влияния на прочность стали легирования азотом аустенита (твердорастворное упрочнение). В обычных титаносодержащих сталях это положительное влияние обеспечить нельзя, т.к. введение азота в такие стали обычным способом - в расплав - без образования крайне вредных крупных нитридных включений и их скоплений невозможно.

3.6. Выводы по главе 3

1. Проверена и подтверждена адекватность расчетов по рекомендуемым справочным характеристикам на примере расчета растворимости TiN в расплавах сталей типа X20H20T (20/20) и X18H12T (18/12);
2. При расчете растворимости TiN в расплаве типа X20H20 обнаружено существенное расхождение экспериментальных данных и результатов расчетов, выполненных с помощью программы Thermo-Calc. Справочная база этой системы нуждается, по-видимому, в коррекции термодинамических характеристик титана в расплавах на основе железа;
3. С использованием рекомендуемого набора справочных характеристик для расчета растворимости TiN в расплавах на основе железа разработана и опробована

технологическая схема получения стали, легированной азотом и титаном. В лабораторных условиях получен образец стали, содержащей 0,31% Ti и 0,4% N;

4. Исследования методом электронной растровой микроскопии образцов, подвергнутых «внутреннему» азотированию подтвердили возможность получения стали, легированной одновременно азотом и титаном, без загрязнения ее грубыми нитридными включениями и их скоплениями.

Выводы

1. По результатам проведенного литературного обзора показано несовершенство имеющейся справочной базы для расчета растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа;
2. Показана возможность значительного повышения точности расчетов растворимостей азота и нитридов титана в расплавах на основе железа с использованием новых уточненных наборов справочных характеристик, полученных путем согласования большого объема соответствующей экспериментальной информации;
3. На основе анализа экспериментальных данных уточнена величина коэффициента активности титана в чистом железе $\gamma_{Ti.1873}^{\infty}=0,059$;
4. При расчете растворимости TiN в расплаве типа X20H20 обнаружено существенное расхождение экспериментальных данных и результатов расчетов, выполненных с помощью программы Thermo-Calc. Справочная база этой системы нуждается, по-видимому, в коррекции термодинамических характеристик титана в расплавах на основе железа;
5. С использованием рекомендуемого набора справочных характеристик для расчета растворимости TiN в расплавах на основе железа разработана и опробована технологическая схема получения стали, легированной азотом и титаном. В лабораторных условиях получен образец стали, содержащей 0,31% Ti и 0,4% N;
6. Исследования методом электронной растровой микроскопии образцов, подвергнутых «внутреннему» азотированию подтвердили возможность получения стали, легированной одновременно азотом и титаном, без загрязнения ее грубыми нитридными включениями и их скоплениями

Список использованных источников

1. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.
2. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы – М.: Металлургия, 1964. – 672 с.
3. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И. Азот в металлах – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
4. Новокщенова С.М., Виноград М.И. Дефекты стали. Справ. Изд – М.: Металлургия, 1984. – 199 с.
5. Приданцев М.В., Талонов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали – М.: Металлургия. 1969. – 248 с.
6. Емельянов В.С. Влияние азота на свойства стали// Качественная сталь – 1935. – №5 – с. 40-48
7. Shottky H. Stahl und Eisen – 1940. – Bd 60 – S. 751
8. Sherer R., Riedrich G., Kessner H. Stahl u. Eisen – 1942. – Bd – 10 – S. 297
9. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2005. - № 10. – с. 36 – 46.
10. M.P. Staiger, B. Jessop, P.D. Hodgson, et al. Effect of Nitrogen on Formation of Martensite-Austenite Constituent in Low Carbon Steels// ISIJ International – 1999. – Vol. 39 – №2 – pp. 183-190
11. S. F. Medina, M. Chapa, P. Valles, et al. Influence of Ti and N Contents on Austenite Grain Control and Precipitate Size in Structural Steels// ISIJ International – 1999. – Vol. 39 – №9 – pp. 930-936
12. Hiroki Ohta, Ryo Inoue and Hideaki Suito. Effect of TiN Precipitates on Austenite Grain Size in Fe–1.5%Mn–0.12%Ti–Si(<1.1%)–C(0.05 and 0.15%) Alloy// ISIJ International – 2008. – Vol. 48 – №3 – pp. 294-300
13. Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюшин В.М. и др. Под ред. Фетисова Г.П., Материаловедение и технология металлов. Учебник для вузов – 6-е изд. доп. – М. Высшая школа, 2008. – 877с.
14. Структура и свойства жаропрочных аустенитных азотсодержащих сталей после испытаний длительностью 10^4 часов: Сб. трудов. V Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" – М., ИМЕТ РАН – 2013., 26-29 ноября 2013 г., с.356-358. Самсонова М.А., Костина М.В., Блинов В.М.

15. Блинов В.М., Костина М.В., Блинов Е.В., Хадыев М.С. Структура и свойства жаропрочных аустенитных низкоуглеродистых сталей 01X15H22AG2B4TiO и 02X18H12AG11MФБ //Металлы – 2011. – № 5 – с. 17-32
16. Бородулин Г.М., Мошкевич Е.И. Нержавеющая сталь. – М.: Металлургия, 1973. – 320 с. Стр. 183–186.
17. Поволоцкий, Ю.А. Гудим. Производство нержавеющей стали. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 236 с.
18. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов – 2-е изд. доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 518 с.
19. Быков Ю.Г., Овсепян С.В., Мазалов И.С. и др. Применение нового жаропрочного сплава ВЖ171 в конструкции перспективного двигателя //Вестник двигателестроения – 2012. – № 2 (27) – с. 246-250.
20. Рабинович А.В., Заславский Ю.Б., Милова И.М., Коростелев Г.Р. Разработка технологии твердофазного обезуглероживания и легирования азотом (ТОЛА) проката из высокохромистых сталей. Труды 1-й Всесоюзной Конференции «Высокоазотистые стали» – Киев. – 1990. – с. 91-97.
21. Взаимодействие газов с металлами. Материалы III советско-японского симпозиума. – М.: Наука – 1973. – с.118–124.
22. Humbert J.C., Elliott J.F. //Transactions of Met. Soc. of AIME. – 1960. – v.218. – № 6 – p. 1076 – 1088.
23. Pehlke R.D., Elliott J.F. //Transactions of Met. Soc. of AIME. – 1960. – v.218. – №12. – p. 1088 – 1101.
24. Gomersall D.W., McLean A., Ward R.G. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. –v.242. – № 7. – p.1309 – 1315.
25. Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1969. – № 5. – с.43 – 46.
26. Shahapurkar D.S., Small W.M.// Metal. Transactions B. – 1987. – v.18B. – № 1. – p.225 – 230.
27. Schurmann E., Kattlitz W. // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1981. – Jg. 52. – № 6. – S.219-224.
28. Turnock P.H., Pehlke R.D. // Trans. Met. Soc. AIME. –1966. – v.236. – № 11. – p.1540 – 1547.
29. Cosma D. //Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1970. – Jg. 41. – № 2. – S. 195-199.

30. Wada H., Pehlke R.D. //Metal. Transaction B. – 1977. – v.8B. – № 3. – p. 443 – 450.
31. Лакомский В.И., Григоренко Г.М. и др. //Взаимодействие газов с металлами. Материалы III советско-японского симпозиума. – М.: Наука – 1973. – с. 125 – 134.
32. Fischer W.A., Frye H., Fleischer H.-J. //Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1972. – Jg.43. – S. 291 – 295.
33. Ishii F., Fuwa T. // Tetsu-to-Hagane. – 1982. – v.68. – № 10. – p. 1560 – 1568.
34. Нижельский П.Е., Рыскина С.Г. // Известия АН СССР. Металлы. – 1969. – № 4. – с. 257 – 261.
35. Ishii F., Ban-Ya S., Fuwa T. // Tetsu-to-Hagane. – 1982. – v.68. – № 10. – p.1551 – 1559.
36. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Лакомский В.И. и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1972. – №4. – с.32–36.
37. El Tayeb N.M., Parlee N. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – v.227. – p.929 – 934.
38. Evans D.B., Pehlke R.D. // Trans. Met. AIME. – 1965. – v.233. – № 8. – p.1620–1624.
39. Wada H. // Transactions ISIJ. – 1969. – v.9. – p. 399 – 403.
40. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Лакомский В.И. // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – № 5. – с. 74–79.
41. Суровой Ю.Н., Сухов М.И., Огороков Г.Н. // Теория металлургических процессов. Сборник научных трудов ЦНИИчермет. – М.: Металлургия – 1975. – №3. – с.11–20.
42. Wada H., Pehlke R. // Metallurgical Trans. B. – 1977. – v.8B. – № 4. – p. 675 – 682.
43. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М. // Рафинирующие переплавы. – Киев. Наукова думка. 1975. – вып. 2 – с.171 – 177.
44. Исаев В.Ф., Морозов А.Н. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1962. – №11. – с. 57–60.
45. Evans D.B., Pehlke R.D. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1964. – v.230. – № 12. – p. 1651–1656.
46. Wada H., Pehlke R.D. // Metal. Trans. B. – 1978. – v.9B. – № 3. – p. 441–448.
47. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Лакомский В.И. // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. – № 6. – с. 11–15.
48. Явойский В.И., Свяжин А.Г., Вишкарёв А.Ф. // Взаимодействие газов с металлами. Материалы III советско-японского симпозиума. – М.: Наука – 1973. – с.98–102.
49. Суровой Ю.Н., Соколова С.А. // Теория металлургических процессов. Сборник научных трудов ЦНИИчермет. – М.: Металлургия – 1974. – № 2 – с.16–22.
50. Wada H., Pehlke R.D. // Metallurgical Trans. B. – 1980. – v.11B. – № 3. – p. 51–56.
51. Morita Z., Kunisada K. // Tetsu-to-Hagane. – 1977. – v.63. – №10. – p. 43–51.

52. Ishii F., Ban-Ya S., Fuwa T. // Tetsu-to-Hagane. – 1982. – v.68. – № 8. – p. 946–955.
53. Evans D.B., Pehlke R.D. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1964. – v.230. – № 12. – p. 1657–1662.
54. Schenck H., Steinmetz E. // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1968. – v.39. – № 4. – S.255–257.
55. Нижельский П.Е., Рыскина С.Г. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1970. – № 1. – с.56 – 60.
56. Wada H., Pehlke R.D. // Met. Trans. B. – 1979. – v.10B. – №3. – p.409–412.
57. Немченко В.П., Малкин И.П., Попель С.И. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1968. – № 12. – с. 5–8.
58. Нижельский П.Е., Рыскина С.Г. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1968. – № 12. – с.47–49.
59. Бурyleв Б.П. // Физико-химические основы производства стали. Сборник. – М.: Наука, 1971 – с.79.
60. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М. и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1983. – № 2. – с.27–35.
61. Jones F.G., Gardner H.E., Pehlke R.D. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – v.242. – №12. – p. 2453–2456.
62. Takei T., Yoshida A., Watanabe S. // Transactions ISIJ (Tetsu-to-Hagane Overseas). – 1960. – v.20. – p. 1299–1301.
63. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Лакомский В.И. // Проблемы специальной электрометаллургии, – 1977. – вып.6. – с. 81–85.
64. Григоренко Г.М., Рабинович А.В., Ярошенко В.В. и др. // Проблемы специальной электрометаллургии, – 1986. – №3. – с. 72–74.
65. Lee S.-B., Jung M.-C., Song H., Rhee C.-H. // ISIJ International, – 2002. – v.42. – №6. – p. 603–608.
66. W.-Y. Kim, J.-Oh J, T.-In Chung, et al. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron // ISIJ International/ – 2007. – Vol. 47 –№8 – pp. 1082-1089.
67. J.-J. Pak, J.-T. Yoo, Y.-S. Jeong, et al. Thermodynamics of Titanium and Nitrogen in Fe-Si //ISIJ International, – 2005. – Vol. 45 – №1 – pp. 23-29.
68. T.-I. Chung, J.-B. Lee, J.-G Kang, et. al. Thermodynamics Interactions of Nb and Mo on Ti in Liquid Iron //Materials Transactions, – 2008. – Vol. 49 – №4 – pp. 854-859.
69. B. Otzturk, R. Matway and R.J. Fruehan. Thermodynamics of Inclusion Formation in Fe-Cr-Ti-N Alloys// Materials Transactions, – 1995. – Vol. 26B – pp. 563 – 567.

70. W.-Y. Kim, J.-G. Kang, C.-H. Park, et al. Thermodynamics of Aluminum, Nitrogen and AlN formation in Liquid Iron // ISIJ International, – 2007. – Vol. 47 – № 7 – pp. 945-954.
71. J. Siwka. Equilibrium Constants and Nitrogen Activity in Liquid Metals and Iron Alloys // ISIJ international, – 2008 – Vol. 48 – № 4 – pp. 385-394.
72. Y. Kobayashi, H. Todoroki, N. Shiga and T. Ishii. Solubility of Nitrogen in Fe-Cr-Ni-Mo Stainless Steel under 1 atm N₂ Gas Atmosphere // ISIJ International, – 2012 – Vol.52 – № 9 – pp. 1601-1606.
73. J.-M. Jang, S.-H. Seo, M. Jiang, et.al./ Nitrogen Solubility in Liquid Fe-C Alloys // ISIJ International – 2014 – Vol. 54 – № 1 – pp. 32-36.
74. W.-Y. Kim, J.-O. J, T.-I. Chung, et al. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron // ISIJ International, – 2007 – Vol. 47 – №8 – pp. 1082-1089.
75. J.-J. Pak, Y.-S. Jeong, I.-K. Hong, et al. Thermodynamics of TiN Formation in Fe-Cr Melts // ISIJ International, – 2005. – Vol. 45 – №8 – pp. 1106-1111.
76. J.-J. Pak, Y.-S. Jeong, S.-J. Tae, et al. Thermodynamics of Titanium and Nitrogen in an Fe-Ni Melt // Materials Transactions, – 2005. – Vol. 36B – pp. 489-493.
77. J.-O. Jo, W.-Y. Kim, C.-O. Lee and J.-J. Pak. Thermodynamic Interaction between Chromium and Titanium in Liquid Fe-Cr Alloys Containing 30 mass% Cr // ISIJ International, – 2010. – Vol. 50 – №10 – pp. 1373-1379.
78. H. Wada, R.D. Pehlke. Nitrogen Solution and Titanium Nitride Precipitations in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys // Met. Trans. – 1977 – vol. 8B – pp. 433-450.
79. Серьезнов В.Н. Нитридообразование в расплавах железа с титаном и ванадием и оптимизация микролегирования сталей нитридообразующими элементами. – Дисс.канд.тех.наук – М.: МИСиС, 1982 г.
80. А.Н. Морозов, В.Ф. Исаев, Л.Г. Королев. Растворимость азота в сплавах железа с элементами, образующие стойкие нитриды / Труды НИИМ, 1960.
81. A. N. Morozov. V. F Isaev and L. G. Korolev: Russ. Met. Min. – 1963. – № 4 – с.107.
82. Ю.М. Бочков, Л.А. Большов, Ал.Г. Шалимов, А.Я. Стомахин. Исследование нитридообразования в расплаве нержавеющей стали типа X18H10T// Теория металлургических процессов. Сб. 2: темат. отрасл. сб./ М-во черн. металлургии СССР . – М. : Металлургия, 1974. – с. 27-29 .
83. Гуревич, Ю. Г. Нитриды титана в нержавеющей стали. – Дисс. докт.тех.наук. – Златоуст: Златоустовский филиал Челябинского политех. ин-та им. Ленин. Комсомола, – 1970.

84. H.Ohta, H. Suito. Effect of N, C and Si Contents and MgO on Dispersion of TiN Particles in Fe-15%Mn – 0.05 (0.15) %C Alloys.// ISIJ International, – 2007 – Vol. 47 – №2 – pp. 197-206.
85. Явойский В.И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. – М.: Металлургия, 1952 – 246 с.
86. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.
87. Латаш Ю.В., Торхов Г.Ф., Костенко Ю.И. // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – №1. – с. 45 – 49.
88. Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф., Лакомский В.И. // ДАН СССР. – 1970. – №1. – с.194 – 201.
89. Явойский П. П., Крашенинников В.В, Арсентьев М.Г. и др. Физико–химические методы исследования металлургических процессов / М.: Металлургия, 1988.
90. Стомахин А.Я., Байер В., Поляков А.Ю. // Известия АН СССР. Металлы. – 1968. – №4. – с. 37 – 45.
91. Юрин В.В. Экспериментальные исследования и создание банка данных по термодинамике растворов азота в сплавах на основе железа и никеля. – Дисс.канд.тех.наук. – М.: МИСиС, 1989 г.
92. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я./Теоретические основы электросталеплавильных процессов, 2-е изд – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
93. E.T. Turkdogan, S. Ignatovich // J. Iron Steel Inst., – 1958. – №118 – p. 242.
94. M. Okamoto, R. Tanaka, T. Naito, R.Fujimoto // Tetsu-to-Hagane, – 1962. – vol. 2 – №1 – pp. 25-36
95. G. Balachandran, M. L. Bhatia, N. B. Ballal, P. Krishna Rao // ISIJ International, – 2001 –Vol. 41 – №9, pp. 1018-1027
96. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
97. J. Kunze. Solubility product of titanium nitride in γ -iron // Metal Science, – 1982 – Vol 16 – pp. 217-218.
98. K. Inoue, N. Ishikawa, I. Onhuma, et al. Calculation of Phase Equilibria Between Austenite and (Nb, Ti, V)(C, N) in Microalloyed Steels // ISIJ International, – 2001 – Vol. 41 – №2 – pp. 175-182
99. Sigworth G.K., Elliott J. F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys// Met. Sci., – 1974, – vol. 8 – pp. 298-310.

100. Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Science Publishers, New York, Revised ed., 1988.
101. W.-Y. Cha, T. Miki, Y. Sasaki and M. Hino. Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with 'Ti₃O₅' and Ti₂O₃// ISIJ International, – 2008 – Vol. 48 – №6 – pp. 729-738
102. K. Suzuki and K. Sanbongi // Trans. Iron Steel Inst. Jpn., – 1975 – №15 – p.618.
103. G. Yuanchang, W. Changzhen, Y. Hualong //Metall/ Trans. – 1990. – B 21 – p. 537.
104. J. Chipman // Trans. Met. Soc. AIME. – 1960. – 218 – p. 217.
105. S. Maekawa, Y. Nakagawa // Tetsu-to-Hagane, – 1960. – №46 – p.1438.
106. G.I. Batalin, S.V. Sudavtsova // Sov. Prog. Chem., – 1976. – №9 – p. 930.
107. M. Ohta, K. Morita // ISIJ International, – 2003 – Vol. 43 – pp. 256.
108. A. Sieverts and G. Zapf // Z. Phys. Chem. A. – 1935. – 172 – p.341.
109. J. Chipman // J. Iron Steel Inst. – 1955. – v.180 – p. 97.
110. H. Y. Choi, W. E. Slye, R. J. Fruehan and R. C. Nunnington // Metall.Mater. Trans. B., –2005. – 36B – p.537.
111. Y. Kawashita, H. Suito // Iron Steel Inst. Jpn. Int. – 1995. – vol. 35 – pp. 1468-1476.
112. R.G. Blossey, R.D. Pehlke // Trans. TMS-AIME, – 1968. –vol. 242 – pp.2457-2459.
113. Svyazhin A.G., Siwka E., Rashev Ts. Materials Science Forum, 1999, v. 318 – 320, p. 131 – 136.
114. G.M. Grigorenko, Yu. M. Pomarin, V. Yu. Orloskii // Adv. Spec. Electrometall – 1990. – vol.6 – № 3 – p. 207.
115. J. Kunze. Nitrogen and Carbon in Iron and Steel-Thermodynamics. Berlin: Akademie Verlag. 1990. – p. 133.
116. V. Raghavan. Phase Diagram of Ternary Iron Alloys. //Calcutta: ASM Int.& Ind. Inst. Of Met., 1988, – p. 44
117. D.R. Anson, R. J. Promfret, A. Hendry// ISIJ International, – 1996. – Vol. 36 – №7 – pp. 750.
118. V.P. Fedotov, A.M. Samarin: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1958, 122 – p. 1088.
119. Z. Morita, T. Tanaka, T. Yanai: The 19Th Comm. (Reaction), Japan Soc. Promotion Sci. (JSPS), 1982, Rep. № 19-10421.
120. <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/welcome.html>
121. <http://www.thermocalc.se>
122. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>
123. Боровиков В., Statistica. Искусство анализа данных на компьютере, СПб: Питер, 2003

124. S. Wagner and G. R. ST. Pierre //Metall. Mater. Trans., – 1974. – 5 – p.887.
125. L. F. S. Dumitrescu and M. Hillert // J. Phase Equilibria – 1998. – v.19 – №. 5 – p. 441.
126. A. M. Smellie and H. B. Bell: Can. Metall. Q., – 1972. – v.11, – No. 2 – p. 351.
127. D. Bouchard and C. W. Bale // Metall. Mater. Trans. B., – 1995. – 26B – p.467.
128. R. J. Fruehan // Metall. Mater. Trans., –1970 – 1 – p. 3403.
129. H. Chino, Y. Nakamura, E. Tsunetomi and K. Segawa // Tetsu-toHagané, – 1966 – 52 – p. 959.
130. K. Sawamura and T. Hanai: The 20th Kyushu Branch Meeting on the Iron and Steel Inst. of Japan, 1968.
131. T. Furukawa and E. Kato // Tetsu-to-Hagané, – 1975. – 61 – p.3060.
132. S. Jonsson // Metall. Mater. Trans B., – 1998 – 29B – p.361.
133. J. J. Pak, J. O. Jo, S. I. Kim, et. al.// ISIJ International, – 2007 – v.47 – No. 1 – p. 16.
134. V. V. Averin: Proc. 1st Japan-USSR Joint Symp. on Physical Chemistry of Metallurgical Process, ISIJ, Japan, 1967. – p. 84.
135. Z. Morita, Y. Iwanaga, S. Hamada and A. Adachi // Tetsu-to-Hagané, – 1973 – 52 – p. 214.
136. Петрова Л. Г. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов. – Дисс.док.тех.наук. – Москва: Московский автомобильно-дорожный институт, - 2001.
137. В.М. Хаткевич, С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, С.О. Рогачев. Механические свойства и разрушение ферритных коррозионно-стойких сталей после высокотемпературного азотирования //Металловедение и термическая обработка – 2015 - №4 (718) – с.26.