



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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2015

Работа выполнена на кафедре «Металлургии стали и ферросплавов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
НИТУ «МИСиС»

Стомахин Александр Яковлевич,

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Еланский Геннадий Николаевич

доктор технических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
конструкционных сталей и сплавов
ФГБУН «Институт металлургии и
материаловедения РАН им. А.А. Байкова»

Костина Мария Владимировна

Ведущая организация:

**Федеральное государственное
унитарное предприятие «Центральный
научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И. П. Бардина»**

Защита диссертации состоится «25» февраля 2016 года в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать на e-mail: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан «___» декабря 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д123.132.02
кандидат технических наук, доцент



А. В. Колтыгин

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 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 растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Разработка на основе уточненных расчетов путей получения сталей, легированных титаном и азотом, не подверженных грубым дефектам, свойственным таким композициям при обычной технологии производства.

Научная новизна:

1. На основе созданной базы данных о растворимости азота в легированных 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 легированного железа получен набор взаимосогласованных параметров взаимодействия титана и начальный коэффициент активности титана в железе. Показано, что применение этих 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 результаты 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 результаты 333 измерений из 17-и 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, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 9 таблиц, 38 рисунков, 2 Приложения и список использованной литературы, включающий 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены основные закономерности взаимодействия азота с легированными расплавами на основе железа. Рассмотрены способы экспериментального определения и расчета растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа, показано многообразие и несовершенство имеющихся в литературе справочных данных, необходимых для расчетов.

Особое внимание уделено положительному влиянию азота на свойства сталей за счет твердорастворного и нитридного упрочнения.

На основе литературного обзора поставлены задачи работы, которые заключаются в необходимости совершенствования имеющейся справочной базы для термодинамических расчетов растворимостей азота и нитридов титана в расплавах на основе железа и в разработке на основе уточненных расчетов путей получения сталей, легированных титаном и азотом.

Во второй главе представлена работа по созданию базы экспериментальных данных о растворимостях азота в расплавах на основе железа и взаимному согласованию данных с целью уточнения справочных термодинамических характеристик.

При создании базы использовали данные, приведенные в публикациях, как в виде таблиц, так и в виде графического материала. Собранные данные представлены в форме, показанной в таблице 1, на основе электронных таблиц Microsoft® Excel. База состоит из двух основных блоков и одного дополнительного. Первый блок содержит экспериментальную информацию о растворимостях азота при различных температурах и давлениях и ссылку на литературный источник, из которого заимствованы данные. Полные сведения о литературных источниках представлены во втором из основных блоков. Дополнительный третий блок содержит данные, принятые к окончательной обработке. Процедура отбора пригодных для обработки экспериментальных значений

будет описана ниже.

Таблица 1 – Форма представления экспериментальных данных в базах растворимостей азота и нитрида титана

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

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

База данных о растворимости азота [N] в сплавах на основе железа содержит 2920 экспериментальных значений из 53-х литературных источников. Температурный интервал составляет от 1620 К 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).

С использованием известных термодинамических соотношений для реакции растворения азота в расплаве железа (1) получено уравнение (3), которое было использовано в качестве аппроксимирующей функции при согласовании экспериментальных данных методом множественной регрессии (метод наименьших квадратов). В результате этого согласования были получены параметры для расчета растворимостей азота в расплавах на основе железа:

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

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

$$-\frac{\Delta G_{[N]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} - \lg[N, \%]_{\text{спл}} + \frac{1}{2} \lg p_{N_2} = \left(\sum_{j=1}^n \left(\frac{A_N^j}{T} + B_N^j \right) \cdot [\%j] + \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_N^j}{T} + D_N^j \right) \cdot [\%j]^2 \right), \quad (3)$$

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

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

$\Delta G_{[N]}^0$ – принято из литературных данных.

Для обработки были выбраны сплавы, представляющие наибольший практический интерес – содержащие не более 1 % азота и содержание железа в которых составляет более 50%.

В уравнении аппроксимирующей функции (3) 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 (для каждой строки базы данных).

Коэффициенты A_N^j , B_N^j , C_N^j , D_N^j являются подбираемыми параметрами, определяющими расчетное значение $lgf_{[N]}$.

Подбор этих параметров методом наименьших квадратов проводили с помощью специализированной статистической программы Statistica. Функция программы состоит в подборе таких значений параметров $A[j]$, $B[j]$, $C[j]$, $D[j]$, при которых среднеквадратичное отклонение (для всех строк базы) экспериментального $lgf_{[N]_{\text{эксп}}}$ от расчетного $lgf_{[N]}$ (то есть левой части уравнения (3) от правой) минимально.

Первичная обработка данных методом наименьших квадратов выявила ряд точек (строк), результаты которых выходили за пределы трехсигмового интервала ($\pm 3\sigma$) и сильно отличались (более, чем на 100%) от других подобных результатов измерений при тех же температурах, давлениях и концентрациях компонентов. Здесь σ – среднеквадратическое отклонение расчетных точечных значений $lgf_{[N]}$ (для каждой строки) от экспериментальных. За пределы трехсигмового интервала выходит небольшая доля значений, поэтому эти значения можно признать промахами и отбросить.

Всего было исключено 103 значения (4%), что является естественным для результатов рассматриваемых высокотемпературных экспериментов. Таким образом, в базу, принятую к обработке (в дополнительный третий блок), вошло 2516 измерений растворимости азота в расплавах на основе железа.

Полученные (рекомендуемые) на основе проделанной работы взаимосогласованные температурные коэффициенты для расчета параметров взаимодействия первого и второго порядка сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Рекомендуемые взаимосогласованные параметры взаимодействия азота в расплавах на основе железа

Элемент R	$e_N^R = A/T + B$		$r_N^R = C/T + D$		$e_{N, 1873}^R$	$r_{N, 1873}^R$	$e_{N, 1873, \text{табл}}^R$
	A	B	C	D			
1	2	3	4	5	6	7	8
Al	-293,6	0,093	50,9	-0,022	-0,063	0,0051	-0,028
B	731,7	-0,292	68,2	-0,036	0,099	0,0009	0,094
C	216,1	-0,018	37,0	-0,012	0,097	0,0077	0,130
Cr	-230,8	0,076	2,9	-0,001	-0,048	0,00032	-0,047
Mn	72,9	-0,065	-10,8	0,006	-0,026	0,00029	-0,020
Mo	31,3	-0,024	-2,1	0,001	-0,0071	-0,00018	-0,011
Nb	-284,9	0,073	31,3	-0,014	-0,079	0,00245	-0,006

Ni	54,8	-0,019	-0,9	0,00045	0,010	-0,00001	0,010
P	3,13	0,030	10,8	-0,00205	0,031	0,0037	0,045
S	9392	-5,08	-8386	4,53	-0,066	0,0521	0,007

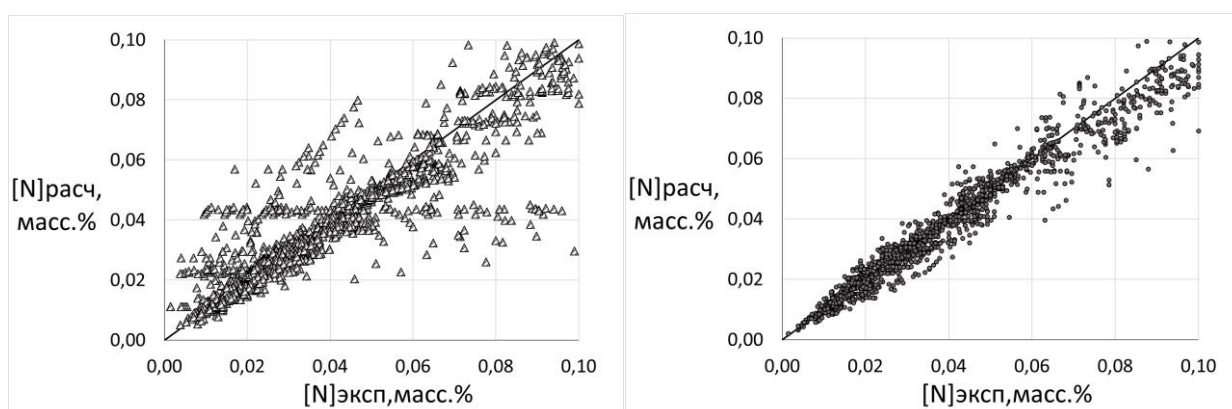
Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Si	145,6	-0,035	-37,5	0,021	0,043	0,00063	0,047
Ta	-243,3	0,091	18,3	-0,009	-0,038	0,00064	-0,032
Ti	30891	-16,9	-57137	30,7	-0,391	0,166	-0,530
V	-303,9	0,058	4,64	-0,0013	-0,100	0,0012	-0,093
W	-116,3	0,053	11,3	-0,005	-0,009	0,0005	-0,0015

После получения взаимосогласованных справочных параметров с их использованием был выполнен расчет равновесных концентраций азота $[N]_{\text{расч.}}$ для условий всех выбранных к согласованию экспериментальных точек (2516). После этого расчетные значения растворимости $[N]_{\text{расч.}}$ были сопоставлены с экспериментальными $[N]_{\text{эксп}}$ по формуле (4):

$$\delta_i = \frac{[N]_i^{\text{эксп}} - [N]_i^{\text{расч.}}}{[N]_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

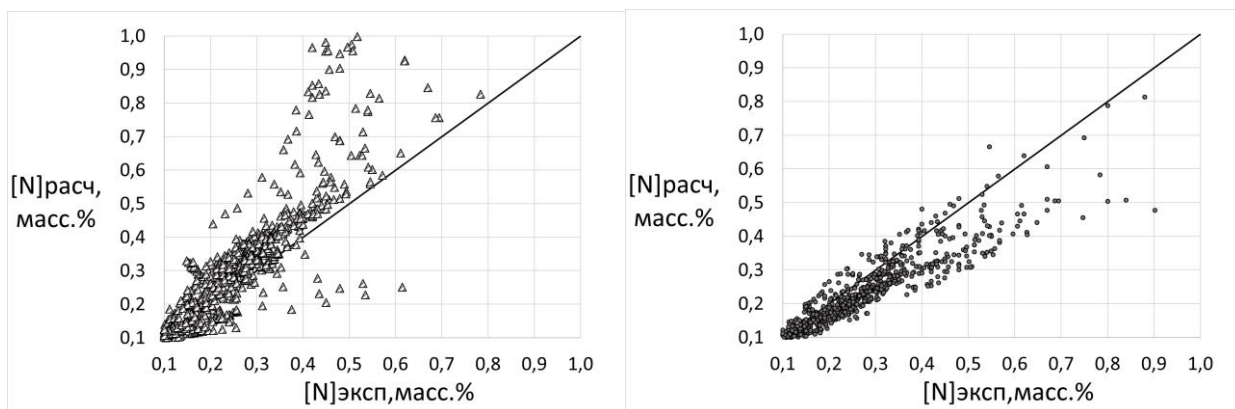
Сопоставление результатов расчета растворимостей азота $[N]$ (в двухфазной области взаимодействия), проведенных с использованием рекомендованных и литературных параметров, с данными экспериментов, представлено на рисунках 1 и 2.



а) расчет с использованием литературных справочных данных

б) расчет с использованием рекомендованных взаимосогласованных параметров взаимодействия

Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных значений $[N]$ с рассчитанными по литературным справочным данным и с использованием данных настоящей работы для концентраций $[N]$ менее 0,1%



а) расчет с использованием литературных справочных данных

б) расчет с использованием рекомендованных взаимосогласованных параметров взаимодействия

Рисунок 2. Сопоставление экспериментальных значений [N] с рассчитанными по литературным справочным данным и с использованием данных настоящей работы для концентраций [N] от 0,1% до 1%

Из представленных графиков видно, что с помощью новых согласованных параметров можно более точно рассчитывать растворимости азота в расплаве (равновесную концентрацию азота в двухфазной области взаимодействия).

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 $\pm 71\%$.

Во третьей главе представлена работа по созданию базы экспериментальных данных о растворимостях нитрида титана в расплавах на основе железа и взаимному согласованию данных с целью уточнения справочных термодинамических характеристик.

При создании баз использовали данные, приведенные в публикациях, как в виде таблиц, так и в виде графического материала. Собранные данные представлены в ранее указанной форме (см. табл. 1), на основе электронных таблиц Microsoft® Excel, из публикаций, приведенных, как в виде таблиц, так и в виде графического материала. Каждая из баз состоит из двух основных блоков и одного дополнительного. Данная база также состоит из двух основных блоков (экспериментальных значений растворимости TiN и литературных источников) и одного дополнительного блока (экспериментальных значений, принятых к статистической обработке). Процедура отбора пригодных для обработки экспериментальных значений будет описана ниже.

При переходе к расчетам растворимостей нитрида титана в расплавах на основе железа, важно было выяснить достаточно ли уточнения расчетов растворимостей азота для получения надежных результатов по растворимостям нитридов (в трехфазной области взаимодействия). Как показала проверка, несмотря на значительное уточнение расчёта коэффициента активности азота, прогнозы растворимости TiN требуют дополнительного уточнения расчетов коэффициентов активности титана.

Для уточнения расчетов коэффициентов активности титана в расплавах и нитридообразования в целом, была создана база экспериментальных данных о растворимостях нитрида титана в расплавах на основе железа. База содержит 333 экспериментальных значения растворимостей из 17-ти литературных источников. Сплавы, представленные в базе, кроме азота, титана и железа, содержат до четырех легирующих компонентов (всего 7 видов таких элементов).

Нитридообразование в расплавах на основе железа можно представить реакцией (5) с константой реакции (6):



$$K_{TiN} = \frac{a_{TiN}}{a_{[N]} \cdot a_{Ti}} = \frac{1}{f_{N\text{спл}} \cdot [N, \%]_{\text{спл}} \cdot \gamma_{Ti} \cdot X_{Ti}}, \quad (6)$$

Для удобства за стандартное состояние азота выбран 1%-й разбавленный раствор, а для титана – чистый жидкий титан.

Аппроксимирующую функцию для обработки данных можно, с использованием известных термодинамических соотношений, записать в виде (7):

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta G_{[TiN]}^0}{2.3 \cdot R \cdot T} - \lg f_{N\text{спл}} - \lg [N, \%]_{\text{спл}} - \lg X_{Ti} = \\ & = \left(\sum_{j=1}^n \left(\frac{A_{Ti}^j}{T} + B_{Ti}^j \right) \cdot [J, \%] + \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_{Ti}^j}{T} + D_{Ti}^j \right) \cdot [J, \%]^2 \right) + \left(\frac{A_{\gamma_{Ti}}^{\infty}}{T} + B_{\gamma_{Ti}}^{\infty} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь: A_{Ti}^j , B_{Ti}^j , C_{Ti}^j , D_{Ti}^j , $A_{\gamma_{Ti}}^{\infty}$, $B_{\gamma_{Ti}}^{\infty}$ – подбираемые коэффициенты для расчета параметров взаимодействия и коэффициентов активности;

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

$f_{N\text{спл}}$ – коэффициент активности азота, рассчитанный по взаимосогласованным параметрам взаимодействия (таблица 2);

$\Delta G_{[TiN]}^0$ – принята по литературным справочным данным.

В уравнении аппроксимирующей функции (7) левая часть может быть рассчитана из условий каждого эксперимента, известного табличного значения $\Delta G_{[TiN]}^0$ и коэффициента активности азота $f_{N\text{спл}}$, рассчитанного по рекомендованным параметрам взаимодействия (таблица 2). Левая часть уравнения фактически представляет собой экспериментальное

значение коэффициента активности азота $lg\gamma_{[Ti]_{\text{эксп}}}$ в исследованном расплаве (для каждой строки базы данных). 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 $lg\gamma_{[Ti]}$.

Подбор параметров осуществляли в программе Statistica, функция которой состоит в подборе таких значений параметров $A_{Ti}^j, B_{Ti}^j, C_{Ti}^j, D_{Ti}^j, A_{\gamma_{Ti}}^{\infty}, B_{\gamma_{Ti}}^{\infty}$, при которых среднее (для всех строк базы) значение квадрата отклонения экспериментального $lg\gamma_{[Ti]_{\text{эксп}}}$ от расчетного $lg\gamma_{[Ti]}$ (то есть левой части уравнения (7) от правой) минимально.

Первичная обработка данных методом наименьших квадратов выявила ряд точек, результаты которых выходили за пределы $\pm 3\sigma$ и сильно отличались (более, чем на 100%) от других подобных измерений при тех же условиях. Эти данные были в дальнейшем исключены из обработки. Всего было исключено 20 точек (7,3%), что является естественным для результатов рассматриваемых высокотемпературных экспериментов. Таким образом, в базу, принятую к обработке вошло 249 измерений растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа.

На основе проделанной работы была получена уточненная величина коэффициента активности титана в чистом железе $\gamma_{Ti.1873}^{\infty} = 0,059$, и его температурная зависимость:

$$lg\gamma_{Ti}^{\infty} = -14900/T + 6,73 \quad (8)$$

Получены также уточненные взаимосогласованные температурные коэффициенты для расчета параметров взаимодействия титана первого и второго порядка (таблица 3).

Следует отметить, что надежное определение e_{Ti}^N по имеющимся экспериментальным данным не представляется возможным из-за малого диапазона концентраций азота и их малой величины. Поэтому было принято решение найти e_{Ti}^N из уравнения взаимности (9) по ранее найденной величине e_N^{Ti} (см. таблицу 2).

$$e_i^j = \frac{M_i}{M_j} \cdot e_j^i + \frac{M_j - M_i}{230 \cdot M_j}, \quad (9)$$

Здесь M_j и M_i – молекулярные массы элементов.

Подставив известные значения в уравнение (9) 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.

Таблица 3 – Рекомендуемые 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	
	A	B	C	D			$e_{Ti,1873,таб.}^j$	$r_{Ti,1873,таб.}^j$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

В литературе имеется множество значений $\gamma_{Ti,1873}^\infty$ (и его температурной зависимости), полученных разными авторами, диапазон этих значений довольно широк. На рисунке 3 проведено сопоставление температурной зависимости взаимосогласованной величины γ_{Ti}^∞ , найденной в настоящей работе, с данными других авторов в координатах изобары Вант-Гоффа.

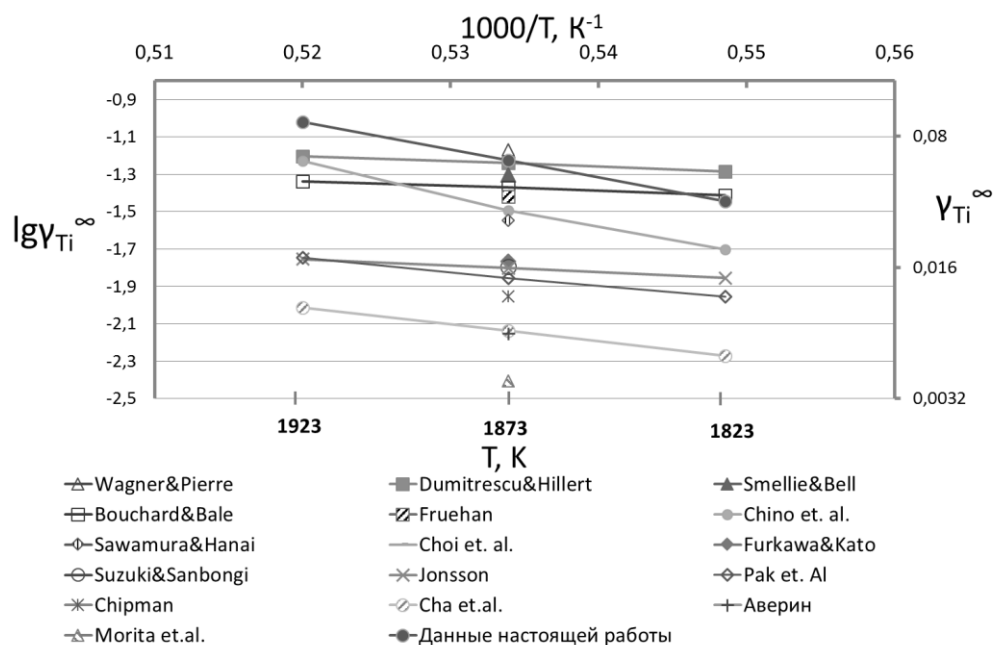


Рисунок 3. Сопоставление литературных значений $lg\gamma_{Ti}^{\infty}$, с результатом настоящей работы

Полученная величина $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,059$ хорошо согласуется с некоторыми данными других авторов (Вагнер и Пьер, Думитреску и Хиллерт, Смелли и Белл, и др.). Значение $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,037$ (Фрухан), рекомендуемое известными авторами Сигвортсом и Эллиотом (1974), почти вдвое меньше, чем найденное в настоящей работе. Значение $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,004$ (Морита), выбранное авторами широко используемого справочника *Steelmaking Data Sourcebook* (1988), - ещё меньше (более, чем на порядок).

Для иллюстрации адекватности модели был проведен расчет концентраций азота в равновесии с нитридом титана для условий, всех принятых к обработке экспериментальных данных. Расчеты были проведены по вновь найденным взаимосогласованным параметрам и по имеющимся в литературе справочным характеристикам. Результат сопоставления представлен на рисунке 4.

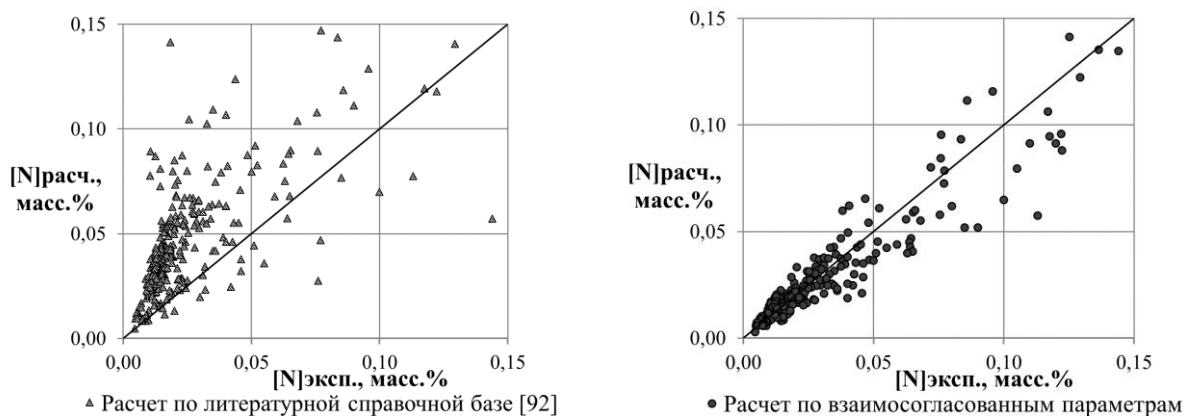


Рисунок 4. Сопоставление экспериментальных значений $[N]_{\text{равн}}$ в расплавах на основе железа в контакте с TiN с результатами расчетов по литературным справочным данным и расчета с использованием данных настоящей работы

Из представленных графиков видно, что с помощью новых взаимосогласованных параметров можно значительно точнее рассчитать растворимости нитридов титана в расплавах на основе железа (концентрации азота в равновесии с TiN). 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 $\pm 232\%$.

В четвертой главе описана разработанная программа расчета условий образования в расплавах нитридов TiN, AlN, VN и ZrN, созданная для упрощения работы пользователя (за счет освобождения его от поиска исходных данных, выполнения вычислений и построения графиков). Программа размещена на общедоступном сайте www.nitridy.ru.

Пример расчета с использованием указанного сайта представлен на рисунках 5 и 6. На рисунке 5 показана страница ввода условий задачи. Результаты расчета в виде кривой растворимости нитрида (равновесных значений $[\%N]$), в зависимости от концентрации нитридообразующего элемента при заданной температуре представлены на рисунке 6.

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	<input checked="" type="checkbox"/> Ti	<input type="checkbox"/> V	<input type="checkbox"/> Al	<input type="checkbox"/> Zr
Пределы концентрации, % масс.	мин. 0.10	макс. 1.00	шаг 0.10	
Температура расчета, К	1873			

Рассчитать

Рисунок 5. Пример ввода на сайте www.nitridy.ru начальных условий задачи

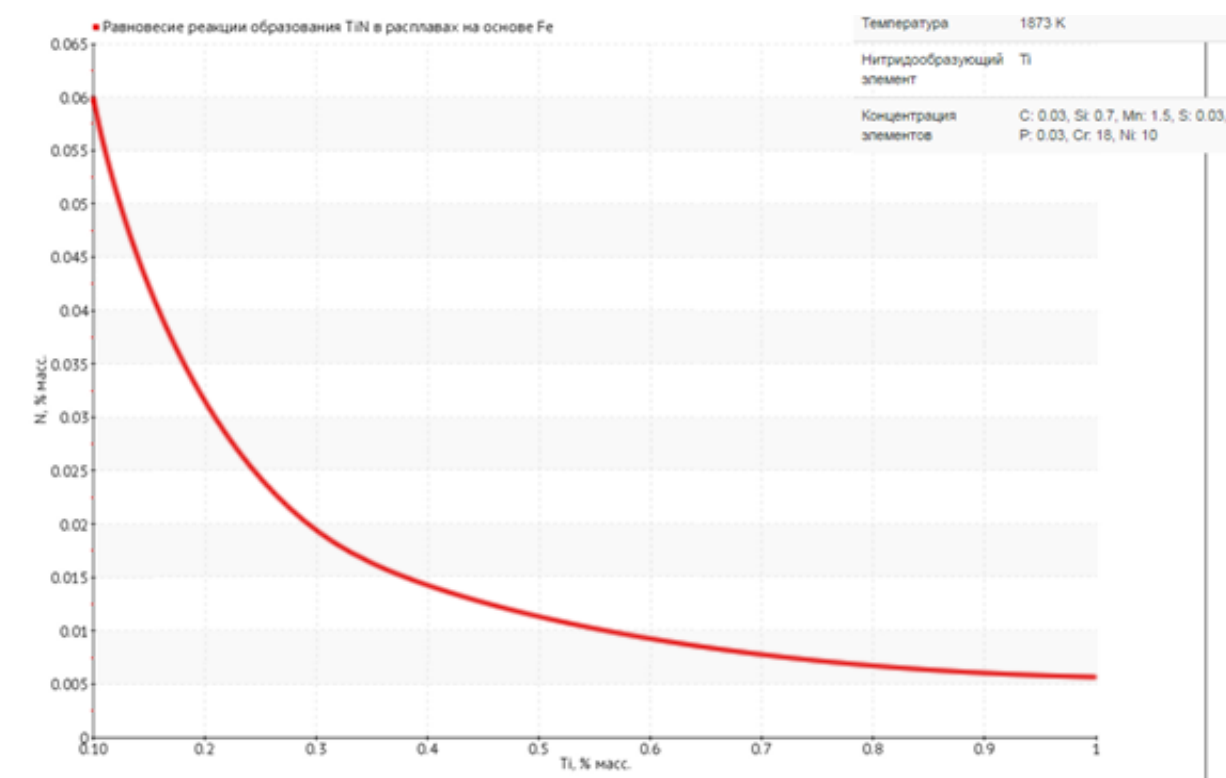


Рисунок 6. Пример результатов расчета растворимостей TiN в расплавах заданного интервала концентраций титана при температуре 1873 К на сайте www.nitridy.ru

Кроме программы расчета растворимостей нитридов на сайте представлены в полном объеме, созданные в настоящей работе, базы данных о растворимостях N и TiN в расплавах на основе железа.

В пятой главе рассмотрено применение новых расчетных возможностей для прогнозов растворимости TiN в реальных сталях и использование этих расчетов в технологической схеме получения тонколистовых сталей, легированных титаном и азотом, без вредного загрязнения металла нитридами и их скоплениями.

Прогнозы были выполнены с помощью рекомендованных справочных характеристик для двух сталей типа X18H12T (18/12) и X20H20T (20/20). Принятые для расчета составы этих сталей приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Принятые составы сталей, масс. %

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 растворимости нитрида титана с использованием рекомендованных справочных данных (см. таблицы 2, 3 и уравнение (8)). Для нескольких близких по составу к выбранным сталям расплавов, по которым имеются экспериментальные данные,

были рассчитаны кривые растворимости нитрида титана для тех же условий, что в экспериментах. Опытные точки¹ показаны на рисунке 7 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 гораздо более широком массиве данных не превышают вышеуказанных $\pm 19\%$. Таким образом, адекватность новых справочных характеристик можно считать достаточно подтвержденной. Результаты расчетов при разных температурах для сталей, приведенных в таблице 4, тоже показаны на рисунке 7 кривыми 1, 2 (для расплавов типа (18/12)) и 3, 4 (для расплавов типа (20/20)).

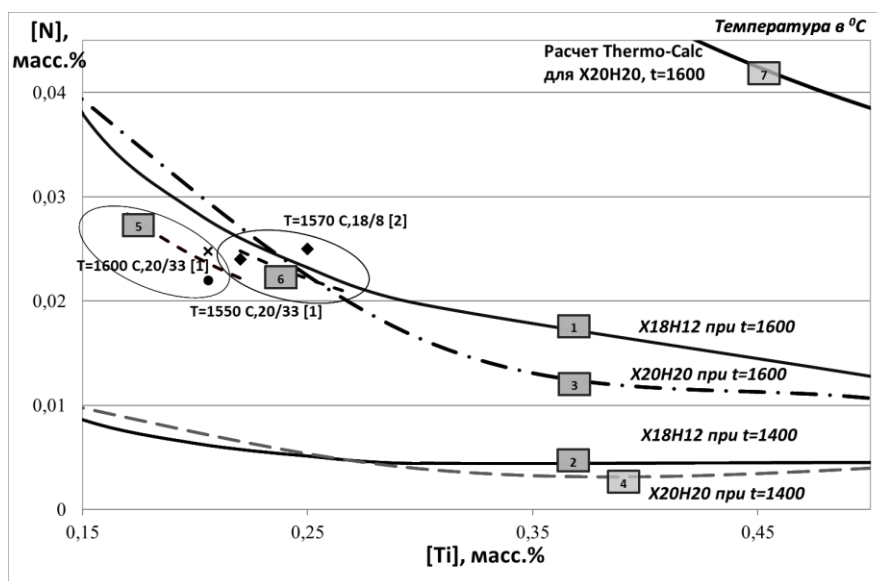


Рисунок 7. Результаты расчетов растворимости TiN для расплавов типа (18/12) и (20/20)

Помимо этого, для расплавов типа (20/20) при температуре 1600°C был проведен расчет растворимостей TiN с помощью программного комплекса Thermo-Calc². Результаты этого расчета приведены на рисунке 7 (кривая 7). 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 используемых справочных данных.

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

¹ 1- Shahapurkar D.S., Small W.M (1987), 2 - J.-O. Jo, W.-Y. Kim, C.-O. Lee, J.-J. Pak (2010).

² Расчеты с использованием системы Thermo-Calc выполнены с помощью А.В. Хван - руководителя НИЦ "Термохимия Материалов" НИТУ МИСиС.

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.

Чтобы получить в выбранной стали повышенное содержание азота без загрязнения металла большим количеством нитридных включений перспективным представляется твердофазное (после кристаллизации) «внутреннее» азотирование металла при температуре 1000-1200⁰С. Такой процесс известен давно (А.В. Рабинович и др. (1990), Л. Г. Петрова (2001 и др.), С.А. Никулин и др. (2015)). Однако о промышленном применении высокотемпературного «внутреннего» азотирования для сталей с титаном сведений нет. Очевидно, что для обеспечения успеха исходный металл не должен содержать крупных нитридных включений. Определение допустимого уровня содержания азота в исходном металле может быть выполнено с использованием новых расчетных возможностей – результатов настоящей работы.

В проведенном эксперименте исходный металл марки 08X18H12T был выплавлен в вакуумной индукционной печи. Его состав приведен в таблице 5.

Таблица 5 – 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

Содержание азота в выбранном исходном металле – 0,012% – можно считать достаточно близким к указанному выше расчетному значению.

Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 8.

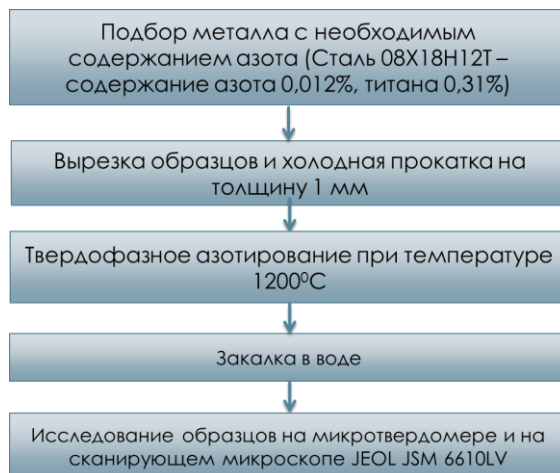


Рисунок 8. Схема проведения лабораторного эксперимента по высокотемпературному «внутреннему» азотированию стали типа (18/12)

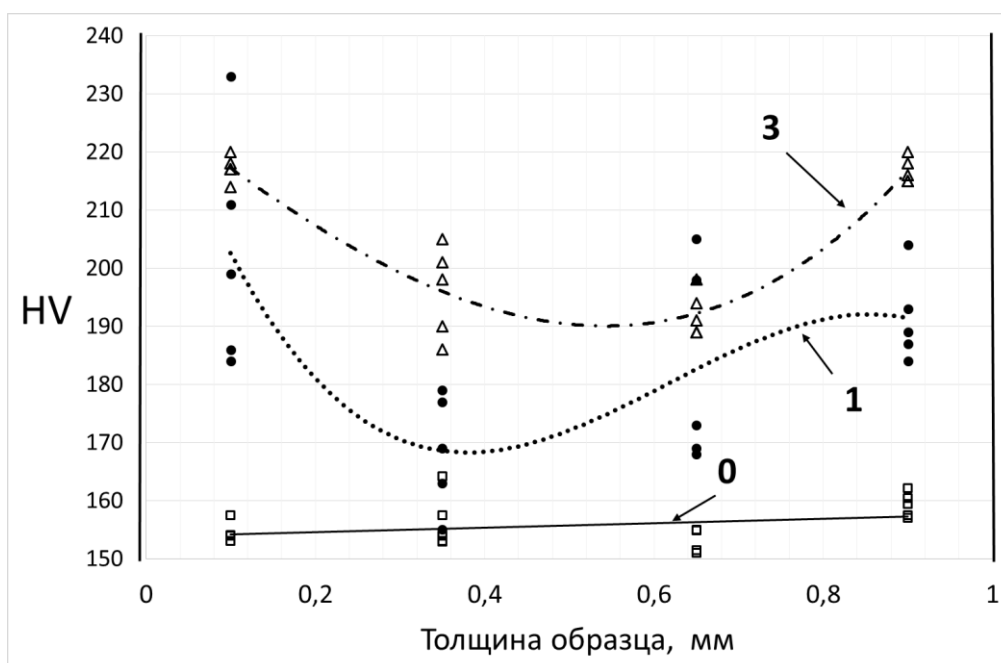
Из образцов горячекатаного исходного металла диаметром 80 мм и толщиной 10 мм были вырезаны пластины толщиной 4-5 мм. Далее пластины были подвергнуты холодной (при комнатной температуре) прокатке на лист толщиной 1 мм. Прокатка металла была проведена на стане «Дуо/Кварто -100/800» с диаметром валков 100 мм.

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.

В нагретую до 1200⁰С печь помещали образцы, 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.

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

О глубине азотирования металла в условиях проведенных опытов можно судить по приведенным на рисунке 9 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 9. 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. 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 10 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа включений. Видно, что рассматриваемые включения однозначно являются нитридами титана.

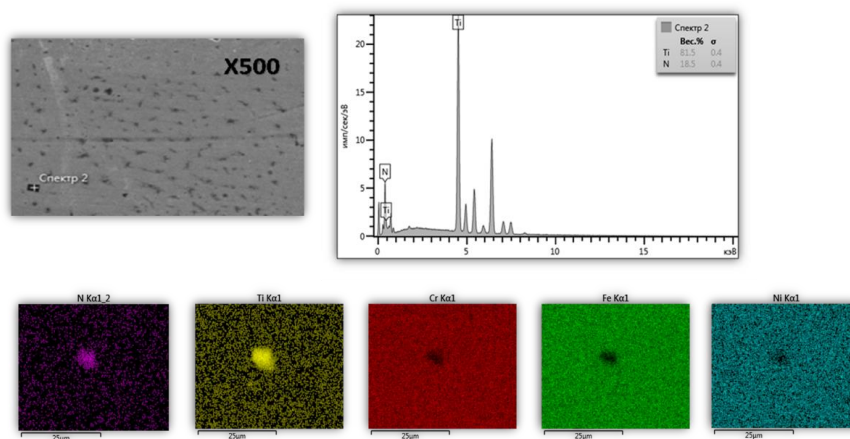


Рисунок 10. Результаты микрорентгеноспектрального анализа стали 08X18N12T

Из рисунков 11 и 12 видно, что основная масса неметаллических включений в полученных образцах имеет размеры не более 0,5 мкм. Крупных включений нитридов титана, свойственных титансодержащим нержавеющей сталям, выплавляемым по обычным технологиям, в образцах нет.

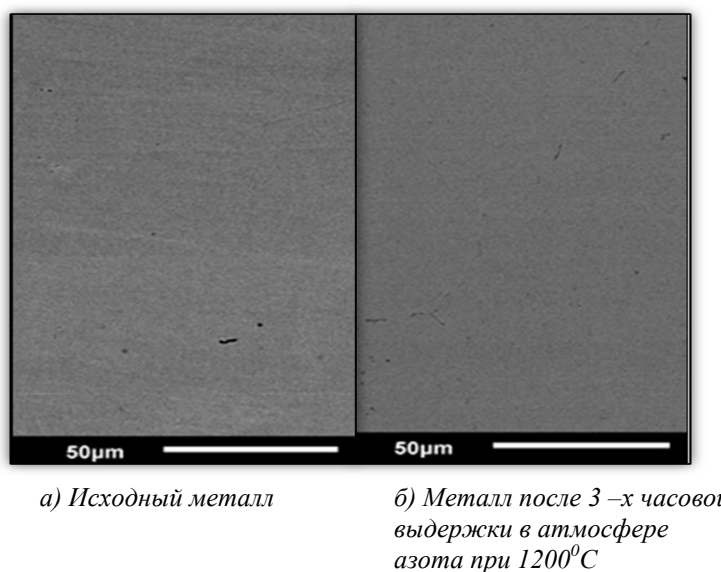
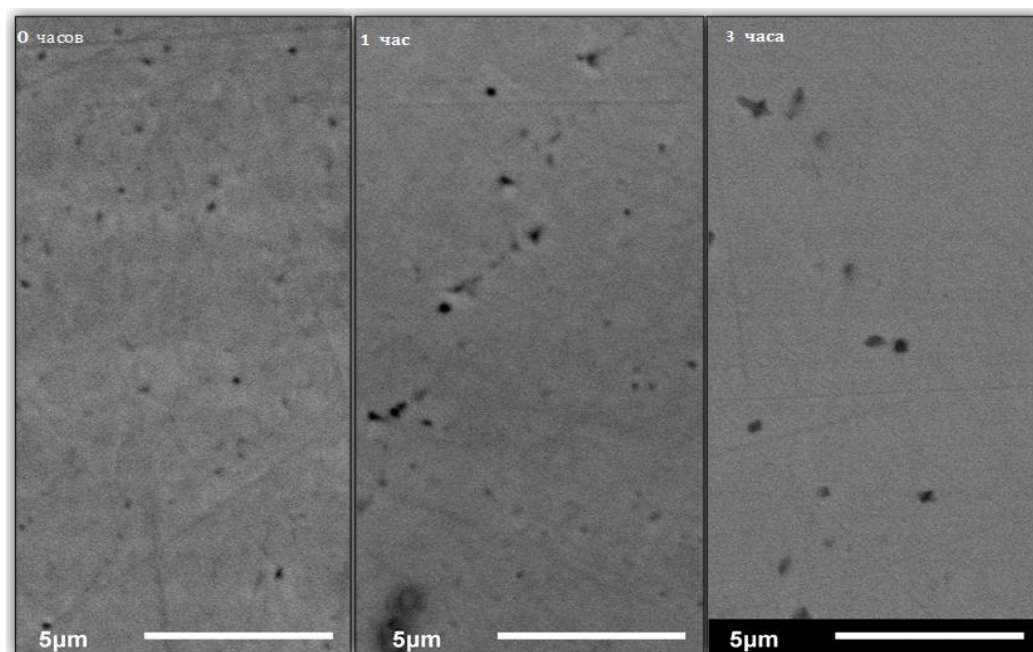


Рисунок 11. Электронно-микроскопические снимки исходного металла X18N12T и металла после 3-х часового твердофазного азотирования при увеличении $\times 500$



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 12. Электронно-микроскопические снимки исходного металла Х18Н12Т и металла после 1-часового и 3-х часового твердофазного азотирования при увеличении x5000

В результате высокотемпературного «внутреннего» азотирования содержание азота в стали увеличилось в несколько раз (с 0,012 до 0,4%), несмотря на присутствие в стали 0,31% титана. По содержанию азота она вполне может считаться высокоазотистой. Как видно из рисунка 9, 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. Рисунок 12 показывает, что в ходе азотирования происходил рост включений от 0,1-0,3 мкм до 0,3-0,5 мкм. Это свидетельствует о том, что в температурно-концентрационных условиях химико-термической обработки была обеспечена высокая термодинамическая стабильность нитридов титана. Очевидно, что, меняя эти условия, можно управлять ростом (или, наоборот, растворением) включений нитридов титана. Очевидно также, что рост наблюдаемых включений позволяет считать, что растут и более мелкие нитриды титана, которые на приведенном фото не видны. 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 титансодержащих 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.

Выводы

1. В обзоре литературы выявлены существенные различия между значениями некоторых справочных параметров для термодинамических расчетов, приведенными в общепринятых источниках. Например, значение коэффициента активности титана в железе при 1600°C согласно одному изданию составляет 0,037 (Sigworth, Elliott, 1974), а согласно другому – 0,004 (Steelmaking Data Sourcebook, 1988). Это означает, что равновесные с TiN концентрации азота в металле, определенные с помощью этих источников, должны отличаться на порядок. Очевидно, что справочные данные для термодинамических расчетов условий образования TiN в расплавах на основе железа нуждаются в совершенствовании на основе сопоставления расчетных результатов с экспериментом;

2. В ходе работы по повышению точности расчетов растворимости азота и нитрида титана в расплаве на основе железа созданы 2 базы данных:

- база данных о растворимости азота в расплавах на основе железа (2920 экспериментальных значения из 53-х литературных источников),
- база данных о растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа (333 экспериментальных значения из 17-ти литературных источников).

Получены положительные решения о государственной регистрации баз данных (заявки № 2015621234 и № 2015621235 от 08.10.2015);

3. С использованием созданной базы данных о растворимости азота в расплавах на основе железа путем взаимного согласования экспериментальной информации получены уточненные параметры взаимодействия азота с 15-ю компонентами сталей. Применение нового набора параметров для расчетов равновесных концентраций азота (в двухфазной области взаимодействия) позволило значительно повысить точность расчетных прогнозов. 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. С использованием созданной базы данных о растворимости нитрида титана в расплавах на основе железа путем взаимного согласования экспериментальной информации получены уточненные параметры взаимодействия титана с 7-ю компонентами сталей и уточненная величина коэффициента активности титана в чистом железе $\gamma_{Ti.1873}^{\infty} = 0,059$, которая, как оказалось, сильно отличается от приведенных в п.1 (выводов) данных справочных изданий. При использовании в расчетах уточненного

набора справочных характеристик для азота и титана среднее квадратичное отклонение результатов расчета равновесных концентраций азота в трехфазной области взаимодействия от экспериментальных результатов 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. С использованием уточнённого набора справочных характеристик для упрощения работы пользователя (за счет освобождения его от поиска исходных данных, выполнения вычислений и построения графиков) создана «Программа расчета растворимости нитридов (TiN, AlN, VN и ZrN) в расплавах сталей». Программа размещена на общедоступном сайте www.nitridy.ru. Получено положительное решение о государственной регистрации программы для ЭВМ (заявка № 2015619453 от 08.10.2015);

6. На основе предложенного в работе уточнения расчетов условий образования нитридов титана в расплавах сталей была усовершенствована и опробована в лабораторных условиях технологическая схема получения высокоазотистой титансодержащей стали типа X18H12T с использованием известного процесса твердофазного азотирования, который опробован даже в заводских условиях, но только не для сталей, легированных титаном. В ходе эксперимента получена сталь, содержащая 0,4% азота при 0,31% титана, свободная от грубых нитридных включений и их скоплений, которые неизбежно образуются при обычном вводе азота – в расплав. Такой результат (подтвержденный растровой электронной микроскопией) может дать толчок дальнейшим исследованиям в этом направлении с целью разработки новых высокопрочных и жаропрочных сталей.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. А.Я. Стомахин, Е.В. Лысенкова, М.Ю. Кан и др. Оптимизация присадок в сталь нитридообразующих элементов// Черные металлы, 2010, №2, с.15-19.
2. Е.В. Лысенкова, А.Я. Стомахин. Анализ и обобщение данных по термодинамике взаимодействия TiN с расплавами на основе железа// Сб.трудов Международной науч. конф.-ии. Физико-хим. основы металлургических процессов. Москва – 28-29 ноября – 2012г. – с. 24.
3. А.Я. Стомахин, Е.В. Лысенкова Коэффициент активности титана в расплавах на основе железа в условиях образования/растворения нитридов// Металлы № 6 2013 с. 30-35.

4. А.Я. Стомахин, Е.В. Лысенкова. Образование нитридов титана в стальных расплавах – термодинамические расчеты на основе уточненных справочных данных// Известия ВУЗов. Черная металлургия – 2015 - №6 – с. 20-24.

5. Е.В. Лысенкова, М.В. Кадач, Е.В. Буцкий и др. Нитридные включения в титансодержащей высокоазотистой стали твердофазного азотирования// Металлы № 5 2015 с. 30-35.

ОТЗЫВ

научного руководителя проф. А.Я. Стомахина на диссертационную работу Е.В. Лысенковой на тему «Повышение точности расчетов растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Е.В. Лысенкова стала соискателем кафедры металлургия стали и ферросплавов НИТУ «МИСиС» в 2005 году. С 2006 года она работает преподавателем на кафедре МСиФ НИТУ «МИСиС» в должности ассистента. За это время Е.В. Лысенковой были созданы 2 базы данных. В одной из них собраны данные о растворимости азота в расплавах железа, в другой – данные о растворимости нитрида титана в расплавах железа. Кроме этого, была разработана «Программа для расчета растворимости нитридов в расплавах сталей», которая позволяет рассчитать условия образования нитридов титана, ванадия, алюминия и циркония. Программа и базы выложены для общего пользования на созданном сайте www.nitridy.ru.

В ходе диссертационных исследований Е.В. Лысенкова овладела современными методами математической статистики, выполнила большой объем работы по сбору и обобщению экспериментальных данных, провела необходимые эксперименты. Уточненные справочные величины, полученные в работе, были использованы для оптимизации технологических параметров получения высокоазотистых титансодержащих сталей.

Представленные в работе исследования выполнены на высоком профессиональном уровне, полученные результаты надежны и достоверны. По моему мнению, автор работы является сформировавшимся исследователем, способным самостоятельно формулировать и решать научные задачи.

Результаты диссертационной работы характеризуются научной новизной и имеют практическую ценность, подтвержденную актами регистрации сделанных разработок. Материалы работы были изложены на Международной конференции и отражены в 5 опубликованных работах.

Е.В. Лысенкова, являясь ассистентом кафедры, читает лекции, проводит семинары, практические и лабораторные работы.

Диссертационная работа Е.В. Лысенковой соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Научный руководитель
д.т.н., профессор кафедры МСиФ
ННТУ «МИСиС»

А.Я. Стомахин



Подпись Стомахин А.Я.
заверяю
начальник отдела
кадров ННТУ «МИСиС»

Криволапова О.Н.
«10» 10 2015 г.

Объявление о защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Диссертационный совет Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 6, объявляет, что **Лысенкова Елена Валерьевна** представила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Повышение точности расчетов растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном» по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Защита диссертации состоится 25 февраля 2016 г.

Текст объявления о защите диссертации и полный текст диссертации размещены на сайте НИТУ «МИСиС» 24 сентября 2015 г. по адресу: <http://misis.ru/about-university/news/lyisenkova-elena-valerevna>