

УДК 1082

ОБРАЗОВАНИЕ НИТРИДОВ ТИТАНА В СТАЛЬНЫХ РАСПЛАВАХ – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ УТОЧНЕННЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

Лысенкова Е.В., ассистент кафедры металлургии стали и ферросплавов

Стомахин А.Я., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали и ферросплавов (alstom@isis.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
 (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. С использованием новых, уточненных авторами ранее справочных данных после дополнительной проверки их адекватности рассчитаны термодинамические условия образования включений TiN в расплавах сталей типов X18H12T (18/12) и X20H20T (20/20). Определены условия снижения загрязненности указанных сталей скоплениями нитридов титана. Для упрощения расчетов создан общедоступный интерактивный сайт. Для расплава 20/20 условия образования TiN рассчитаны также с помощью системы Thermo-Calc. Полученные при этом значения растворимостей TiN значительно превышают результаты указанных выше расчетов, которые согласуются с известными экспериментальными данными. Эти расхождения связаны в основном с уточнением величин коэффициентов активности титана в расплавах на основе железа, которое в системе Thermo-Calc пока не учтено. Даны рекомендации по использованию результатов на практике.

Ключевые слова: TiN, азот, титан, нитрид титана, растворимость нитрида, коэффициент активности, параметр взаимодействия.

DOI: 10.15825/0368-0797-2015-6-439-443

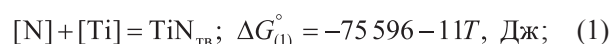
Знание температур образования включений TiN в расплавах сталей (при их охлаждении) в зависимости от концентраций титана и азота имеет большое значение для дальнейшей работы по повышению качества металла и разработки новых высокоэффективных марок стали. Это особенно важно для активно ведущихся исследований [1, 2], направленных на создание новых высокожаропрочных аустенитных сталей, способных работать при все более высоких температурах и напряжениях в энергетических паросиловых установках, рассчитанных на суперсверхкритические параметры пара. При температурах 650 – 720 °C и давлениях до 37 МПа такие установки имеют КПД до 50 % [1] (вместо 35 % в установках, применяющихся в настоящее время).

Справочные термодинамические характеристики, необходимые для расчета равновесных температур образования включений TiN в расплавах сталей с заданными концентрациями титана и азота, были уточнены авторами настоящей работы на основе анализа специально созданных баз экспериментальных данных [3, 4]. Как было показано, использование найденных при этом уточненных термодинамических параметров обеспечивает хорошее согласование результатов расчетов и экспериментов – среднее отклонение не выходит за пределы $\pm 13\%$, тогда как при использовании обычно применяемых справочных данных, собранных в работе [5], отклонения значительно больше ($\pm 100\%$).

Задача настоящей работы состояла в дополнительной проверке адекватности найденных уточненных

термодинамических параметров применительно к аустенитным сталям путем сопоставления полученных расчетных результатов с данными экспериментов на близких по составу расплавах. Кроме этого, важно было сопоставить полученные результаты с данными расчетов на базе системы Thermo-Calc [6].

Для расчета концентраций азота в заданных расплавах сталей в условиях равновесия с нитридом TiN рассматривали реакцию



$$\lg K_1 = -\frac{\Delta G_{(1)}^{\circ}}{2,3RT} = \lg \frac{1}{f_N[\% N][\% Ti]f_{Ti}}. \quad (2)$$

Используя выражение константы реакции, можно получить расчетную формулу

$$\lg [N] = \frac{\Delta G_{(1)}^{\circ}}{2,3RT} - \lg f_{Ti} - \lg f_N - \lg [Ti]. \quad (3)$$

Величина $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ была найдена с использованием данных работы [5] и выражения [4]

$$\lg \gamma_{Ti}^{\infty} = \frac{-14\,900}{T} + 6,73, \quad (4)$$

из которого следует значение $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0,059$ (существенно выше приведенной в работе [5] величины 0,037).

Значения $\lg f_N$ и $\lg f_{Ti}$ рассчитывали с помощью уточненных параметров взаимодействия [3, 4], приведенных в табл. 1, 2.

Для упрощения расчетов (поиска исходных данных, выполнения вычислений, построения графиков) использовали модифицированный сайт www.nitridy.ru, подобный ранее предложенному для других целей в работе [3]. В сайт были внесены изменения с учетом новых данных [4], а также добавлена возможность расчета растворимости еще одного нитрида (кроме AlN, VN, TiN) – ZrN. Пример расчета с использованием указанного сайта представлен на рис. 1, 2. На рис. 1 показан ввод состава стали типа нитрида (TiN), расчетного

интервала концентраций титана (0,1 – 1,0 %) и шага изменения концентрации (0,1 %). После нажатия кнопки «рассчитать» на экране появляется кривая изменения растворимости TiN (равновесных значений [% N]) (см. рис. 2).

Расчеты растворимостей TiN в расплавах с использованием уточненных справочных характеристик проводили для сталей типа X18H12T (18/12) и X20H20T (20/20), состав которых приведен в табл. 3.

Предварительно проводили дополнительную проверку адекватности новых справочных характеристик применительно к таким сталям на близких к ним по составу расплавах, по которым имеются эксперименталь-

Таблица 1

Параметры взаимодействия азота e_N^j , r_N^j в расплавах на основе железа [3]

Table 1. Parameters of interaction of nitrogen e_N^j , r_N^j in iron-based melts [3]

Элемент j	$e_N^j = \frac{A}{T} + B$		$r_N^j = \frac{C}{T} + D$		$e_{N,1873}^j$	$r_{N,1873}^j$
	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	30 891	–16,9	–57 137	30,7	–0,391	0,166

Таблица 2

Параметры взаимодействия титана e_{Ti}^j , r_{Ti}^j в расплавах на основе железа [4]

Table 2. Parameters of interaction of titanium e_{Ti}^j , r_{Ti}^j in iron-based melts [4]

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 [5]	
	A	B	C	D			$e_{Ti,1873}^j$, табл.	$r_{Ti,1873}^j$, табл.
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	10 150	–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	105 900	–58,0	0	0	–1,46	0	–1,800	–
Ni	–74	–0,039	–2,93	0,0016	0,0005	0,00004	0,009	0,0005

Расчет растворимости нитридов в расплавах сталей

Состав стали

Марка стали:

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:

Пределы концентрации, % масс.

	мин.	макс.	шаг
	0.10	1.00	0.10

Температура расчета, К:

Рис. 1. Пример ввода исходных данных на сайте www.nitridy.ru

Fig. 1. An example of input of basic data on the site www.nitridy.ru

ные данные [7, 8]. Точки, отвечающие этим данным, показаны на рис. 3 в овалах вместе с пунктирными расчетными кривыми (5, 6) для соответствующих условий экспериментов. Видно, что отклонения расчетных значений [% N] от экспериментальных, как и ранее в работе [4] при проверке на более широком массиве данных, не превышают тех же вышеуказанных $\pm 13\%$, тогда как обычно применяемые справочные данные, собранные в работе [5], дают отклонения до 100 %. Таким образом, адекватность новых справочных характеристик можно считать достаточно подтвержденной.

Результаты расчетов для сталей, приведенных в табл. 3, показаны на рис. 3 кривыми 1 – 3.

Помимо этого для расплавов типа 20/20 при температуре 1600 °С был проведен расчет растворимостей

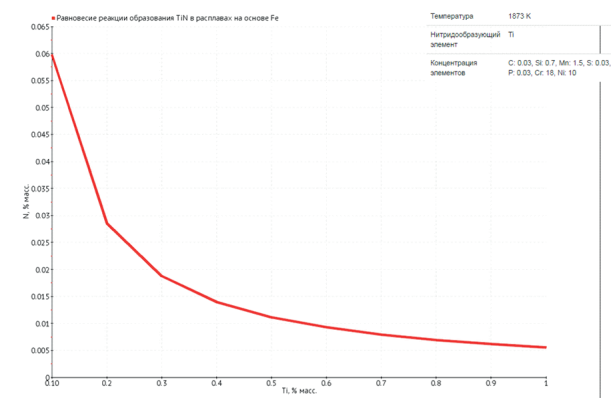


Рис. 2. Пример результатов расчета с помощью сайта www.nitridy.ru растворимостей TiN в расплавах заданного интервала при температуре 1873 К

Fig. 2. The results of calculations of TiN solubility for the set of steel melts at 1873 K using the site www.nitridy.ru

TiN с помощью системы Thermo-Calc¹ [6]. Результаты этого расчета показаны на рис. 3 (кривая 4).

Полученные с использованием системы Thermo-Calc значения растворимостей TiN в несколько раз превышают согласующиеся с экспериментом результаты расчетов, выполненных на основе уточненных справочных характеристик (см. рис. 3, кривая 3). Эти расхождения связаны, по-видимому, с тем, что значения, найденные ранее [4] на основе анализа обновленной базы экспериментальных данных величин коэффициентов активности титана в расплавах значительно выше коэффициентов, получаемых при использовании обычно применяемых справочных данных, собранных в работе [5] и, по-видимому, в системе Thermo-Calc.

Таким образом, при оценке растворимостей TiN в изученных расплавах и, с их помощью, концентраций азота, исключающих образование в металле большого количества крупных нитридов титана и их скоплений, более надежными можно считать расчеты с использованием уточненных справочных данных работ [3, 4]. Из этих расчетов следует, что для получения металла без большого количества вредных нитридов и их скоплений азот в стали типа 20/20 с 0,4 % Ti при кристаллизации должен быть на уровне 0,003 – 0,006 %. Расчет с использованием системы Thermo-Calc дает сильно

Таблица 3

Расчетные составы сталей, %

Table 3. Calculated compositions of steels, %

Сталь	[C]	[Si]	[Mn]	[S]	[P]	[Cr]	[Ni]	[Nb]	[Ti]
X18N12T (18/12)	0,03	0,35	1,7	0,007	0,01	18	12,8	0,02	0,3 – 0,9
X20N20T (20/20)	0,1	0,5	1	0,02	0,03	20	20	0	0,3 – 0,9

¹ Расчеты с использованием системы Thermo-Calc выполнены А.В. Хван, руководителем НИЦ «Термохимия материалов» НИТУ «МИСиС»

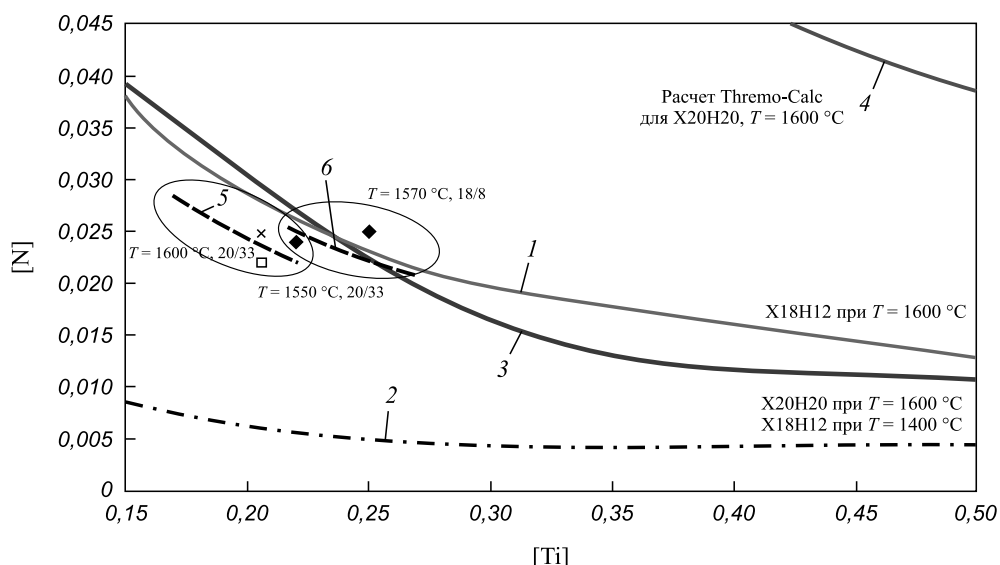


Рис. 3. Результаты расчетов растворимости TiN для расплавов некоторых аустенитных сталей (пояснения в тексте)

Fig. 3. The results of calculations of TiN solubility for steel melts of types (18/12) and (20/20), carried out by two methods: 1 – using the verified thermodynamic characteristics^{1,2} and 2 – using the Thermo-Calc [1] system

завышенный результат (при той же концентрации титана – около 0,05 % азота).

Для стали типа 18/12 при концентрациях титана 0,2 – 0,4 % для получения металла без большого количества вредных нитридов азот при кристаллизации должен быть на уровне 0,005 – 0,008 %.

Очевидно, что для получения такого металла требуются достаточно чистые исходные материалы и применение вакуумной плавки.

Одним из возможных путей практического применения результатов работы может стать создание способов получения сталей, легированных как азотом, так и титаном, но без образования в металле большого количества крупных нитридных включений и их скоплений.

С помощью обычных технологий такая задача не решается. Препятствием является активное нитридообразование уже при разливке и кристаллизации металла. Известно, что даже в обычных коррозионностойких сталях типа X18H10T (без специального легирования азотом и даже при посильном снижении азота в стали) крайне вредными оказываются скопления карбонитридных включений, значительно ухудшающих качество стали, в частности полируемость листа и тонкостенных труб [9]. В то же время получение стали с повышенной концентрацией азота при повышенном титане затрудняется, так как вводимый в расплав азот связывается в нитриды и уходит из расплава.

В некоторых случаях перспективным направлением является применение твердофазного азотирования стали (после кристаллизации в ходе дальнейшей обработки). Этот прием известен давно [10], но только для сталей, не содержащих титана. В сочетании с надежным методом определения допустимых начальных концентраций азота в стали (перед азотированием),

предотвращающих образование в ходе кристаллизации большого количества вредных нитридов, твердофазное азотирование может дать желаемый результат и для азото-титаносодержащих сталей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самсонова М.А., Костина М.В., Блинов В.М. Структура и свойства жаропрочных аустенитных азотсодержащих сталей после испытаний длительностью 10^4 часов. // Сб. тр. V Междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 6 – 29 ноября 2013 г.). – М.: ИМЕТ РАН, 2013. С. 356 – 358.
2. Блинов В.М., Костина М.В., Блинов Е.В., Хадыев М.С. Структура и свойства жаропрочных аустенитных низкоуглеродистых сталей 01X15H22AG2B4TiO и 02X18H12AG11MФБ // Металлы. № 5. 2011. С. 17 – 32.
3. Стомахин А.Я., Лысенкова Е.В., Кан М.Ю. и др. Оптимизация присадок в сталь нитридообразующих элементов // Черные металлы. 2010. № 2. С. 15 – 19.
4. Стомахин А.Я., Лысенкова Е.В. Коэффициент активности титана в расплавах на основе железа в условиях образования/растворения нитридов // Металлы. № 6. 2013. С. 30 – 35.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
6. <http://www.thermocalc.se>
7. Wada H., Pehlke R.D. Nitrogen Solution and Titanium Nitride Precipitations in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys // Met. Trans. 1977. Vol. 8B. September. P. 433 – 450.
8. Shahapurkar D.S., Small W.M. Effect of Titanium on the Nitrogen Solubility in Complex Liquid Fe-Cr-Ni Alloys // Materials Transactions. 1987. Vol. 18B. March. P. 231 – 235.
9. Бородулин Г.М., Мошквич Е.И. Нержавеющая сталь. – М.: Металлургия, 1973. – 320 с.
10. Рабинович А.В., Заславский Ю.Б., Милова И.М., Коростелев Г.Р. Разработка технологии твердофазного обезуглероживания и легирования азотом (ТОЛИА) проката из высокохромистых сталей // Тр. Первой Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали» (Киев, 18 – 20 апреля 1990). С. 91 – 97.

Поступила 15 января 2015 г.

FORMATION OF TIN INCLUSIONS IN STEEL MELTS – THERMODYNAMIC CALCULATIONS BASED ON THE VERIFIED DATA

Lysenkova E.V., Assistant of the Chair “Metallurgy of steel and ferroalloys”

Stomakhin A.Ya., Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy of steel and ferroalloys” (alstom@isis.ru)

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)
(4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. Using the new, verified by the authors earlier reference data after additional check of their adequacy thermodynamic conditions of formation of inclusions of TiN in steel melts Cr18Ni12T (18/12) and Cr20Ni20T (20/20) types were calculated. Conditions of decrease in impurity specified melts by congestions of TiN were defined. For simplification of calculations the public interactive site is created. For the melt of 20/20 conditions of formation of TiN were calculated also by means of known Thermo-Calc system. The values of TiN solubilities received thus considerably exceed results of the calculations stated above which are compatible with known experimental data. These divergences are connected generally with verification of titan activity coefficients in melts on the iron base which in Thermo-Calc system are not considered yet. The authors have given the recommendations about the use of the research results on practice.

Keywords: TiN, nitrogen, titan, titan nitride, solubility of nitride, activity coefficient, interaction parameter.

DOI: 10.15825/0368-0797-2015-6-439-443

REFERENCES

1. Samsonova M.A., Kostina M.V., Blinov V.M. The structure and properties of the nitrogen-containing heat resistant austenitic steels after test duration for 10^4 hours. In: *sb. trudov V Mezhdunarodnoi konferentsii “Deformatsiya i razrushenie materialov i nanomaterialov”* [Coll. of papers of the Vth International Conference “Deformation and Destruction of Materials and Nanomaterials”, November 26–29, 2013]. Moscow: IMET RAN, 2013, pp. 356–358. (In Russ.).
2. Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Khadyev M.S. Structure and properties of high-temperature austenitic low-carbon 01Kh15N22AG2V4TYu and 02Kh18N12AG11MFB steels. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, no. 9, pp. 798–812.
3. Stomakhin A.Ya., Lysenkova E.V., Kan M.Yu., Klachkov A.A., Kolesnikov V.A. Optimization of nitride forming additive elements in steel. *Chernye metally*, 2010 no. 2, pp. 15–19. (In Russ.).
4. Stomakhin A.Ya., Lysenkova E.V. Activity coefficient of titanium in iron-based melts under nitride formation/dissolution conditions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 11, pp. 834–839.
5. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of EAF process]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
6. <http://www.thermocalc.se>
7. Wada H., Pehlke R.D. Nitrogen Solution and Titanium Nitride Precipitations in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys. *Met. Trans.* Vol. 8B, September 1977, pp. 433–450.
8. Shahapurkar D.S. and Small W.M. Effect of Titanium on the Nitrogen Solubility in Complex Liquid Fe-Cr-Ni Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 18B, March 1987, pp. 231–235.
9. Sigworth G.K., Elliott J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. *Metal Science*, Vol. 8, 1974, pp. 298–308.
10. Borodulin G.M., Moshkevich E.I. *Nerzhavyushchaya stal'* [Stainless steels]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 320 p. (In Russ.).
11. Rabinovich A.V., Zaslavskii Yu.B., Milova I.M., Korostelev G.R. Development of technology for the solid-state decarburization and nitrogen doping (TOLA) of rolling products of high-chromium steels. In: *Trudy 1-i Vsesoyuznoi Konferentsii «Vysokozatistnye stali»*. Kiev. 18-20 aprelya 1990 [Proceedings of the 1st All-Union Conference “High-Nitrogen Steels. Kiev, 1990], pp. 91–97. (In Russ.).

Acknowledgements. The calculations with the use of Thermo-Calc were performed by Hwan A.V., head of the Research Center “Thermochemistry of materials” of the National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS).

Received January 15, 2015