

# Моделирование карбонитридообразования в микролегированных сталях. Сущность математической модели, влияние температуры изотермической выдержки на усреднённый состав и количество избыточной фазы. Сообщение 1

Разработаны математическая модель изотермического карбонитридообразования и компьютерная программа для её расчёта. Модель позволяет на основе физико-химических представлений оценить состав и количество карбонитридной фазы, выделяющейся в комплексно микролегированных сталях при различных температурах, а также перераспределение карбонитридообразующих элементов между твёрдым раствором и связанным состоянием. Результаты могут использоваться при разработке и оптимизации процессов термической и термомеханической обработки низкоуглеродистых микролегированных сталей.

**Ключевые слова:** математическая модель, карбонитриды, химическая термодинамика, сталь, микролегирование

Процессы выделения карбидных и нитридных фаз из твёрдого раствора играют существенную роль в упрочнении низкоуглеродистых микролегированных сталей [1, 2]. В качестве микролегирующих добавок обычно используются сильные карбонитридообразующие элементы – титан, ниобий и ванадий, образующие упрочняющие карбидные и нитридные фазы с присутствующими в стали углеродом и/или азотом. Кроме того, в сталях содержится определенное количество алюминия, использующегося в качестве раскислителя, но также склонного и к нитридообразованию [3]. Одними из важнейших характеристик процесса карбонитридообразования являются состав и количество карбонитридных фаз, выделяющихся в металле при различных температурах, а также распределение элементов между избыточной фазой и твёрдым раствором. Применение математического моделирования и компьютерной техники позволяет быстро и с достаточно высокой точностью осуществлять термодинамические расчёты выделения карбонитридов в комплексно микролегированных сталях сложного состава, что может быть использовано для оптимизации процессов термической и термомеханической обработки.

В работах [4, 5] нами проведены исследования образования карбонитридов в процессе охлаждения стали, при этом карбонитриды рассматривались как взаимные равновесия пар сосуществующих друг с другом карбида и нитрида одного элемента.

В данном исследовании применён несколько другой подход, а именно, карбонитридная фаза рассматривается как взаимное равновесие всех сосуществующих и выделяющихся из пересыщенного твёрдого раствора карбонитридов в изотермических условиях. Результаты подобного исследования могут применяться для определения температур нагрева под последующую термическую или термомеханическую обработку, так как косвенно дают информа-

цию о массе растворившихся при нагреве до данной температуры карбидов и нитридов, а также об их количестве и типах, оставшихся в стали. Полученные данные являются усреднёнными по объёму металла, состав же отдельных карбонитридных включений может иметь отклонения в ту или иную сторону.

*Цель данной работы* – термодинамический расчёт количества и состава карбонитридной фазы, образующейся в изотермических условиях в зависимости от состава и температуры низкоуглеродистой микролегированной стали.

*Математическая модель.* Константа равновесия реакции образования карбида или нитрида из компонентов твёрдого (или жидкого) раствора равна:

$$K_p = \frac{a_{Me_nR_m}}{a_{[Me]}^n \cdot a_{[R]}^m} \quad (1)$$

где  $K_p$  – константа равновесия,  $a_{Me_nR_m}$  – активность данного соединения в карбонитридной фазе,  $a_{[Me]}$  – активность карбонитридообразующего элемента,  $a_{[R]}$  – активность углерода или азота,  $n$ ,  $m$  – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.

Для карбидов и нитридов вышеуказанных элементов (если пренебречь возможностью образования низших степеней карбидов и отклонениями от стехиометрического состава) числа  $n$  и  $m$  можно считать равными единице, а общую формулу записать как  $MeR$ . Учитывая, что активность компонента в растворе может быть выражена как произведение его концентрации на коэффициент активности, то исходя из выражения (1) можно записать:

$$x_{MeR} = K_p \cdot \frac{f_{[R]} \cdot f_{[Me]}}{\gamma_{MeR}} \cdot [R] \cdot [Me] \quad (2)$$

где  $x_{MeR}$  – доля данного карбида или нитрида;  $f_{[Me]}$  – соответственно коэффициенты активности карбонитридообразователей;  $\gamma_{MeR}$  – коэффициент активности образующегося соединения,  $[Me]$ ,  $[R]$  – соответственно равновесные с образовавшимися окислами массовые концентрации карбонитридообразующего элемента и углерода или азота, %.

Массовая концентрация элемента, равновесная с карбонитридом, равна отношению разности начальной и израсходованной его массы на образование соединения, отнесённой к массе раствора, уменьшенной на массу образовавшихся карбонитридов. Следовательно, выражение (2) можно записать следующим образом:

$$x_{MeR} = 10^4 \cdot K_p \cdot \frac{f_{[R]} \cdot f_{[Me]} \cdot (m_{[R]_н} - m_{[R]_и})}{\gamma_{MeR} \cdot (m_{pH} - m_{карб.} - m_{нитр.})} \times \frac{m_{[Me]_н} - m_{[Me]_и}}{m_{pH} - m_{карб.} - m_{нитр.}}, \quad (3)$$

где  $m_{[Me]_н}$ ,  $m_{[R]_н}$  – соответственно начальные массы карбида- или нитридообразующего элемента и углерода или азота, содержащиеся в объёме твёрдого раствора массой  $m_{pH}$ , кг;  $m_{[Me]_и}$ ,  $m_{[R]_и}$  – соответственно массы карбида- или нитридообразующего элемента и углерода или азота, израсходованные на образование соединения, кг;  $m_{pH}$  – начальная масса твёрдого раствора, кг;  $m_{карб.}$ ,  $m_{нитр.}$  – соответственно массы образовавшихся карбидов и нитридов;  $10^4$  – коэффициент, необходимый для тех случаев, когда коэффициенты активности рассчитаны для процентных концентраций.

Массу ушедшего из твёрдого раствора карбонитридообразующего элемента можно выразить следующим образом:

$$m_{[Me]_и} = (m_{карб.} + m_{нитр.}) \cdot x_{MeR} \cdot \frac{M_{Me}}{M_{MeR}}, \quad (4)$$

где  $M_{Me}$  и  $M_{MeR}$  – молекулярные массы карбонитридообразующего элемента и продукта реакции.

Масса израсходованного на образование карбида или нитрида, соответственно, углерода или азота равна:

$$m_{[R]_и} = (m_{карб.} + m_{нитр.}) \cdot \sum x_{MejR} \cdot \frac{M_{Rj}}{M_{MejR}}. \quad (5)$$

Получив из уравнения (4) значение  $x_{MeR}$ , после подстановки в уравнения (3) и (5) имеем:

$$\frac{m_{[Me]_и} \cdot M_{MeR}}{(m_{карб.} + m_{нитр.}) \cdot M_{Me}} = 10^4 \cdot K_p \cdot \frac{f_{[R]} \cdot f_{[Me]}}{\gamma_{MeR}} \times \frac{m_{[R]_н} - m_{[R]_и}}{m_{pH} - m_{карб.} - m_{нитр.}} \cdot \frac{m_{[Me]_н} - m_{[Me]_и}}{m_{pH} - m_{карб.} - m_{нитр.}}, \quad (6)$$

$$m_{[R]_и} = M_R \cdot \sum \frac{m_{[Me]_{иj}}}{M_{Me_{иj}}}. \quad (7)$$

Входящие в уравнения массы карбидов и нитридов считаем равными количеству израсходованных на их образование элементов, следовательно:

$$m_{карб.} = \sum m_{[Me]_{иj} (карб.)} + m_{[C]_и}, \quad (8)$$

$$m_{нитр.} = \sum m_{[Me]_{иj} (нитр.)} + m_{[N]_и}, \quad (9)$$

$$m_{[Me]_и} = m_{[Me]_{иj} (карб.)} + m_{[Me]_{иj} (нитр.)}, \quad (10)$$

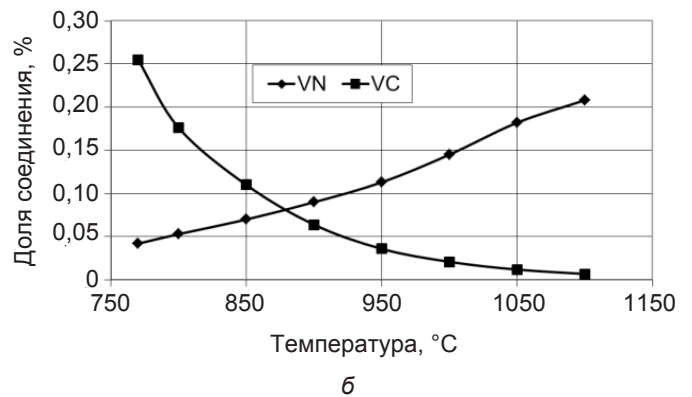
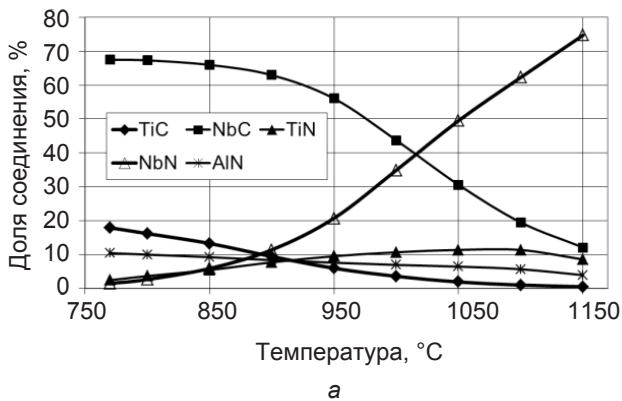
где  $m_{[Me]_{иj} (карб.)}$ ,  $m_{[Me]_{иj} (нитр.)}$  – израсходованные массы каждого из карбонитридообразующих элементов, кг;  $m_{[C]_и}$ ,  $m_{[N]_и}$  – израсходованные массы углерода и азота соответственно.

Записав уравнение (6) для каждого из карбидов и нитридов, выделение которых предполагается в данном случае, в совокупности с уравнениями (8-10) получаем замкнутую систему, определяющую математическую модель данной задачи. Решение указанной системы позволяет рассчитать распределение элементов между карбидами, нитридами и твёрдым раствором. Кроме того, могут быть рассчитаны массы каждого из карбидов и нитридов, образующихся в рассматриваемом случае (характеризующимся температурой и составом твёрдого раствора) и соотношение между ними. Расчёт коэффициентов активности карбонитридной фазы производится по методу А. Г. Пономаренко (метод оценки термодинамических функций систем с коллективизированными электронами) [3, 6]. Определение коэффициентов активности компонентов твёрдого раствора производилось по методике работы [3] с использованием параметров взаимодействия первого и второго порядка.

**Результаты расчёта.** Рассмотрим в качестве примера сталь следующего состава, в %: С – 0,1; Mn – 0,45; Si – 0,25; Al – 0,03; Ti – 0,015; Nb – 0,03; V – 0,05; N – 0,005; Cr – 0,05; Ni – 0,05; Cu – 0,03; O – 0,002; S – 0,005. Предположим, что все эти элементы в начальный момент входят в состав твёрдого раствора в указанном количестве. Из них в образовании карбидов могут участвовать в основном титан, ниобий и ванадий, в образовании нитридов – титан, ниобий, ванадий и алюминий. Их содержание вполне типично для микролегированной стали. Остальные компоненты заданы в качестве «фона», оказывающего влияние на активность интересующих нас элементов. Возможностью выделения каких-либо других соединений пренебрегаем.

На рис. 1 представлена полученная на основании расчётов система графиков, отражающая соотношение между массами карбидов и нитридов различных элементов, образовавшимися в стали вышеуказанного состава при различных температурах. Доля карбида и нитрида ванадия показана отдельно на рис. 1, б ввиду её относительной малости.

Из представленных данных видно, что при высоких температурах (более 1000 °С) в выделяющейся карбонитридной фазе преобладает нитрид ниобия.



**Рис. 1.** Соотношение между карбидами и нитридами (титан, ниобий, алюминий (а) и ванадий (б), выделяющимися при различных температурах)

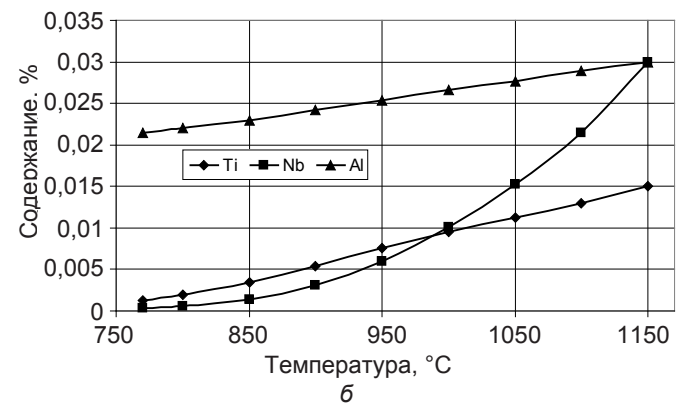
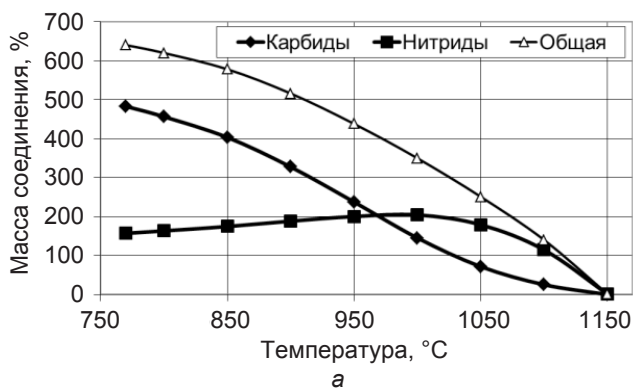
При снижении температуры выделения доля нитрида ниобия падает, уступая его карбиду. Подобный, хотя и менее выраженный характер носит и соотношение между карбидом и нитридом титана: при температурах выше 900 °C преобладающей является нитридная составляющая, тогда как при более низких преобладает карбидная, доля которой возрастает почти до 18 % при температуре выделения 770 °C. Доля нитрида алюминия среди выделившихся соединений плавно возрастает от 3,9 % при 1150 °C до 10,4 % при 770 °C. Доля карбидов и нитридов ванадия, выделяющихся при рассмотренных температурах в стали данного состава мала и не превышает 0,3 % от общей массы выделений; при этом ход кривых аналогичен случаю карбидов и нитридов ниобия.

На рис. 2, а представлена зависимость равновесной суммарной массы выделившихся карбидов и нитридов (вместе и по отдельности) от температуры, при которой происходит выделение. Масса карбидов возрастает по мере снижения температуры, причём до 950 °C зависимость имеет вогнутый характер, а ниже – выпуклый. Зависимость количества нитридов носит иной характер: от 1150 до 1000 °C количество нитридов возрастает, по мере дальнейшего снижения температуры изотермической выдержки масса выделяющихся нитридов несколько снижается, но зависимость эта более пологая. Подобный эффект объясняется тем, что для образования большого количества нитридов в данной стали недостаточно азота, с другой стороны, возрастает доля карбонитри-

дообразующих элементов, идущая на образование карбидов, что в некоторой мере снижает количество нитридов. При температуре выше 970 °C в карбонитридной фазе преобладают нитриды, при более низкой – карбиды. Общая масса карбонитридной фазы по мере снижения температуры монотонно возрастает от 1,54 г/т при 1150 °C до примерно 640 г/т при 770 °C.

На рис. 2, б представлена зависимость количества оставшихся в твёрдом растворе содержаний титана, ниобия и алюминия от температуры, при которой происходило выделение избыточной фазы. Из приведённых данных видно, что остаточное количество несвязанных карбонитридообразователей является монотонной функцией в области температуры протекания процесса выделения избыточных фаз. Очевидно, что возрастающее по мере снижения температуры изотермической выдержки количество карбидов и нитридов (рис. 2, б) приводит к уменьшению содержания образующих их элементов в твёрдом растворе. Для алюминия эта зависимость практически линейная, а снижение содержания относительно небольшое даже при низких температурах выделения. Зависимость остаточного содержания титана также почти линейная, особенно при высоких температурах выделения.

Наблюдается значительное уменьшение твердорастворимых концентраций ниобия по мере снижения температуры выделения. Его остаточные концентрации в твёрдом растворе при температурах менее



**Рис. 2.** Масса карбидной и нитридной составляющей карбонитридной фазы в зависимости от температуры выделения (а) и зависимость остаточного содержания карбонитридообразующих элементов от температуры изотермической выдержки (б)

1000 °С становятся ниже, чем таковые для титана, несмотря на большее начальное содержание ниобия, и асимптотически приближаются к нулю по мере снижения температуры. Также значительна разница снижения содержания в твёрдом растворе титана при высоких и низких температурах. Так при 770 °С в несвязанном виде остаётся всего 0,0013 % Ti (что составляет 8,7 % от его общего количества), тогда как, например при температуре выделения 1000 °С в растворе остаётся 0,0095 % Ti (**63,3 % от его общего количества**). Изменение содержания ванадия при рассмотренных температурах незначительно и не анализируется детально в данной работе.

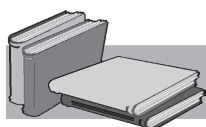
## Выводы

Разработана математическая модель для термодинамического расчёта выделения карбидов и нитридов в комплексно микролегированных сталях при изотермических условиях, учитывающая взаимное влияние карбонитридообразующих элементов на формирование избыточных фаз.

На примере микролегированной низкоуглеродистой стали, содержащей, в %: Al – 0,03, Ti – 0,015, Nb – 0,03, V – **0,05**, **рассчитаны усреднённые составы** и массы выделяющихся карбонитридных фаз, а также остаточные концентрации растворённых в металле алюминия, титана и ниобия в зависимости от температуры изотермической выдержки.

Показано снижение равновесных долей нитридов и увеличение долей карбидов титана и ниобия при уменьшении температуры изотермической выдержки. При этом также отмечается возрастание доли нитрида алюминия.

Установлено, что при низких температурах изотермической выдержки ниобий и титан почти полностью переходят в связанное состояние и выделяются в виде карбонитридных фаз, причём наиболее сильное снижение остаточного твёрдорастворимого содержания при уменьшении температуры расплава наблюдается для ниобия. Снижение остаточной концентрации алюминия в рассмотренном случае незначительно и его большая часть остаётся в растворённом виде.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование микроструктуры микролегированной ниобием трубной стали после различных режимов контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. / М. Ю. Матросов, Л. И. Эфрон, А. А. Кичкина, И. В. Лясоцкий // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2008. – № 3. – С. 44-49.
2. *Большаков В. И., Монгайт И. А.* Исследование тонкой структуры закаленной стали с ниобием и ванадием после контролируемой прокатки. // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1983. – № 7. – С. 102-106.
3. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономоренко и др. // М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
4. Прогнозирование выделения карбонитридов и карбидов в микролегированной стали с применением термодинамических расчётов / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2013. – № 7. – С. 919-931.
5. Влияние содержания циркония на карбонитридообразование в микролегированной низкоуглеродистой стали / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // *Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов*. вып. 67. – Днепрпетровск. – ПГАСА, 2013. – С. 28-32.
6. *Пономаренко А. Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т. 48. – С. 1668-1674.

## Анотація

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

Моделювання карбонітридоутворення у мікролегованих сталях.

Сутність математичної моделі, вплив температури ізотермічної витримки на усереднений склад і кількість надлишкової фази. Повідомлення 1

*Розроблено математичну модель ізотермічного карбонітридоутворення і комп'ютерну програму для її розрахунку. Модель дозволяє на основі фізико-хімічних уявлень оцінити склад і кількість карбонітридної фази, що виділяється в комплексно мікролегованих сталях при різних температурах, а також перерозподіл карбонітридоутворюючих елементів між твердим розчином і зв'язаним станом. Результати можуть використовуватися при розробці та оптимізації процесів термічної і термомеханічної обробки низьковуглецевих мікролегованих сталей.*

## Ключові слова

математична модель, карбонітриди, хімічна термодинаміка, сталь, мікролегування

*The mathematical model of isothermal formation of carbides and nitrides and the computer program for its calculation is developed. The model allows estimating on the basis of the physicochemical representations the composition and quantity of carbonitride phase precipitated in a complex microalloyed steels at various temperatures, and also redistribution of the elements forming carbides and nitrides between the solid solution and a bound state. Calculations can be used by working out and processes optimisation of thermal and thermo-mechanical processing of low-carbon microsteel alloys.*

**ВНИМАНИЮ АВТОРОВ И ПОДПИСЧИКОВ!****Порядок приёма статей в редакцию журнала****«Металл и литьё Украины»**

*В журнале «Металл и литьё Украины» публикуются результаты исследований, которые ранее не издавались и законченные экспериментальные работы, оформленные в виде статей.*

*Статьи публикуются на русском языке.*

**Комплект документов, необходимых для регистрации статьи:**

*На бумаге подаются/присылаются:*

- один экземпляр рукописи (включая: УДК; организацию; ФИО авторов, резюме и ключевые слова (не меньше 6-ти) на 3-х языках – русском, украинском и английском; текст статьи; таблицы; рисунки и подписи к ним, а также список литературы), пронумерованной с первой до последней страницы и подписанной на последней странице текста всеми авторами, а также электронный вариант статьи;*
- рецензия на статью и соглашение о передаче авторских прав, подписанное всеми авторами*
- сведения об авторах (ФИО – полностью)*

**В электронном виде по e-mail: [mlu@ptima.kiev.ua](mailto:mlu@ptima.kiev.ua) предоставляются:**

- рукопись, идентичная бумажной версии (просьба называть файл по фамилии первого автора статьи, например, sidorov.doc или Сидоров.doc);*
- все иллюстрации в черно-белом варианте в одном из стандартных графических форматов «tif» или «jpeg»;*
- информация об авторах: фамилии, имена и отчества всех авторов, выделив одного из них, с кем следует вести переписку, факс и номер телефона (с кодом), а также названия учреждений, в которых выполнена работа.*