

УДК 669.112.227.33:669.15-194

**ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ НИТРИДНОЙ ФАЗЫ ПРИ НАГРЕВЕ
КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ
ТИТАНОМ, АЗОТОМ, АЛЮМИНИЕМ**

**В. И. Большаков, д. т. н., проф., О. В. Узлов, к. т. н., доц., Д. С. Зотов, асп.,
А. В. Дрожевская, асп.**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»*

Перед предприятиями Украины стоит серьезная задача расширения номенклатуры используемых марок сталей для строительства и машиностроения, что позволит отказаться от использования дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов (хром, никель, ванадий, ниобий, молибден и т. д.). При этом должен обеспечиваться высокий комплекс свойств готового проката для успешной конкуренции на международном рынке [1–3].

Одним из перспективных направлений для улучшения свойств конструкционных сталей является карбонитридное упрочнение. В международной и национальной практике для этой цели стали легируют дорогостоящими и дефицитными ванадиевыми и ниобиевыми ферросплавами. Существует возможность замены этих ферросплавов относительно недорогими и доступными алюминиевыми и титановыми сплавами. Методы оптической и электронной микроскопии с рентгеноструктурным анализом показали, что азотсодержащие фазы представлены карбонитридами титана и нитридами алюминия и их комплексными связями. Данные частицы, при определенных условиях термической обработки низкоуглеродистых конструкционных сталей, являются центрами зарождения реек игольчатого феррита, который на сегодняшний день является желаемой структурой в стали, обладающей высоким комплексом механических свойств, в особенности ударной вязкостью.

Ранее в работах [4; 5] было проведено исследование влияния температуры нагрева под закалку на размер аустенитного зерна конструкционной стали, микролегированной Al + Ti + N. Было показано, что температура нагрева под закалку влияет на размер зерна аустенита (при повышении температуры нагрева под закалку размер аустенитного зерна увеличивается). Размер зерна аустенита, в свою очередь, коренным образом влияет на формирование в стали, микролегированной нитридообразующими элементами, структуры игольчатого феррита.

В связи с этим возникает необходимость исследовать влияние карбонитридов титана на размер аустенитного зерна при нагреве вплоть до температуры плавления стали, так как карбидонитриды титана способны до определенного предела сдерживать рост зерна аустенита.

В некоторых работах упоминается о малоуглеродистой стали, микролегированной азотом, титаном и алюминием (0,08 C; 0,2 Si; 1,4 Mn; 0,012 Ti; 0,002 Al; 0,002 N), в которой получали структуру интрагранулярного игольчатого феррита. Отмечают, что необходимо жестко контролировать

содержание азота в стали, микролегированной азотом, титаном и алюминием, так как избыточное количество азота способствует формированию нитридов титана, которые являются нестабильными, в отличие от оксидов титана, и в зоне термического влияния сварного шва при нагреве растворяются. При этом рекомендуется применять легирование нитридами титана в углеродистых низколегированных штамповых сталях для получения структуры игольчатого феррита, так как они технологически не подвергаются сварке и, соответственно, нитриды титана не будут растворяться. Также автор считает, что нитриды титана являются неэффективными в зарождении реек игольчатого феррита, в отличие от оксидов титана.

При исследовании влияния неметаллических частиц на формирование структуры игольчатого феррита в зоне термического влияния сварных соединений малоуглеродистых сталей одни авторы утверждают, что частицы нитрида титана при термических операциях во время сваривания растворяются вместе с сульфидом марганца и потом выделяются на более стойких к нагреву частицах Ti_2O_3 . Из этого следует, что частицы Ti_2O_3 предпочтительнее, чем TiN , как подложки для зарождения реек игольчатого феррита и как эффективный механизм сдерживания роста границ зёрен аустенита при нагреве в зоны термического влияния сварного шва. Другие же исследовали неметаллические включения, формирующиеся в С – Mn – Ti – Mg стали, дополнительно микролегированной алюминием, и в процессе обнаружили, что частицы Ti_2O_3 вообще не формировались, образовывались только карбонитриды титана. Авторы делают вывод, что это связано с наличием алюминия и магния в стали, которые оттягивали на себя весь структурно свободный кислород.

При исследовании фазового состава С – Mn стали, микролегированной титаном, заметили, что увеличение содержания титана до 0,04 % приводит к связыванию имеющегося в твердом растворе азота в нитрид титана TiN . Одновременно с этим происходит уменьшение количества азота, связанного с алюминием, то есть снижение количества нитридов алюминия AlN . При содержании титана ~0,04 % (согласно стехиометрической формуле TiN более 0,044 % Ti – при содержании азота 0,013 %) весь азот оказывается связанным в нитриды титана TiN .

В низкоуглеродистых низколегированных сталях в основном присутствует не нитрид титана TiN в чистом виде, а карбонитрид титана $Ti(C, N)$, причем часть атомов азота или углерода в решетке карбонитрида титана может быть заменена вакансиями. Соотношение углерод – азот – вакансии сильно варьируется в зависимости не только от химического состава стали, но и от параметров выплавки и кристаллизации слитка и режима термической обработки в твердом состоянии. Точное вычисление соотношения углерод – азот – вакансии затруднено при использовании не только таких методов исследования как EDX (энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ) и PEELS (метод спектроскопии с распределением отраженных электронов по уровням энергии), но и при использовании наиболее, на сегодняшний день, точного метода «атомной пробы».

В работе [6] показано, что в низкоуглеродистых низколегированных сталях формирующиеся в жидкой стали частицы нитрида титана (TiN) обычно имеют размеры более 1 мкм, такая тенденция сохраняется до температуры около 1 450 °С. При температуре ниже 1 400 °С формирующиеся в стали частицы нитрида титана имеют размеры менее 0,1 мкм. Этим объясняется разнообразие линейных размеров частиц нитридов и карбонитридов титана, наблюдаемых в сталях с повышенным содержанием титана и азота.

Мун и Ли [7] рассчитали в программе ThermoCalc температуру растворения TiN, которая составляет 1 540 °С. Выбрали температуру аустенитизации стали, содержащей частицы TiN, 1 200 и 1 300 °С, для наблюдения за укрупнением частиц и последующей закалки. Были исследованы размеры частиц и характер их распределения. После этого сравнили полученные результаты с выведенным ранее уравнением. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Затем авторы взяли полученную модель и вычислили критические размеры частиц нитрида титана при температуре 1 200 и 1 300 °С, они составили 2,8 и 8,1 мкм соответственно. Все частицы TiN меньше данных размеров при повышении температуры аустенитизации должны растворяться.

При исследовании продуктов ферритного превращения в высокопрочной легированной стали (химический состав в % по массе: 0,55 С; 1,4 Мп; 0,85 Ni; 1,1 Сu; 0,02 Nb; 0,013 Ti; 0,0075 N) при непрерывном охлаждении авторами была построена термокинетическая диаграмма и изучены микроструктуры, формирующиеся при различных скоростях охлаждения, оценено влияние выбранного режима легирования и неметаллических включений на фазовые превращения. При температуре аустенитизации 1 200 °С в исследованной стали, по наблюдению авторов, полностью растворялись карбиды титана и частично нитриды титана, создавая твердый раствор внедрения и стабилизируя аустенит.

Важным преимуществом нитридного упрочнения, по мнению авторов, является то, что степень пересыщения азотом и нитридообразующими элементами твердого γ - и α -растворов определяется не только температурой неравновесного γ - α -превращения (переохлаждение аустенита) при нормализации, но и температурой высокого отпуска после закалки. Она представляет разницу содержания азота и ванадия в твердом растворе при аустенитизации и равновесного их содержания в аустените и феррите при температуре начала неравновесного полиморфного γ - α -превращения и температуре высокого отпуска. Поэтому степень пересыщения может быть также существенно увеличена повышением температуры аустенитизации, приводящим к увеличению равновесного содержания азота и нитридообразующего элемента в твердом растворе.

Обобщая имеющуюся информацию на примере некоторых работ, можно выделить следующее: одни исследователи [8] в своих работах утверждают, что карбонитриды титана будут растворяться уже при достижении температуры 1 200 – 1 400 °С и не смогут, таким образом, оказать значитель-

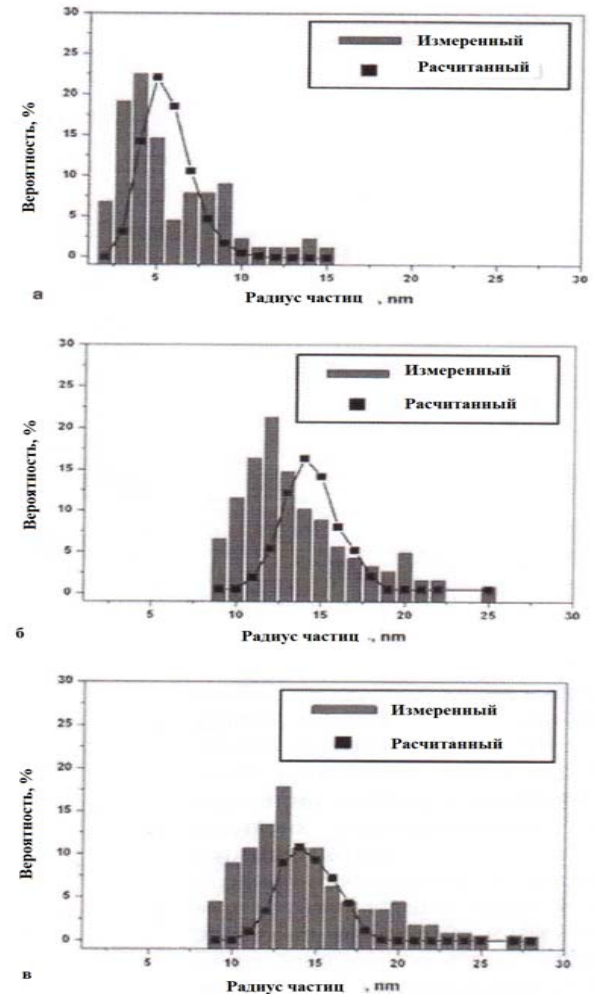


Рис. 1. Распределение размеров частиц TiN в зависимости от времени выдержки: *а* – 0 секунд, *б* – 300 секунд, *в* – 1 000 секунд – при температуре 1 300 °С

ное влияние на рост зерна аустенита. Другие – путем эксперимента с помощью недостоверного метода компьютерного математического моделирования [7] – рассчитали температуру плавления карбонитридов титана, которая составила 1 540 °С. Тем не менее, в этой же работе указывают на то, что экспериментальным путем у них мелкие частицы карбонитридов

титана будут растворяться уже при 1 200 – 1 300 °С, а крупные не будут! Совершенно несистемный и непонятный, с нашей точки зрения, результат эксперимента. Третьи опираются на математически определенные значения температурного интервала диссоциации карбонитридов титана, принимая их за основу. Четвертые откровенно указывают в своих работах, что экспериментальная информация по температурному интервалу растворения карбонитридов титана при нагреве стали в литературе отсутствует.

Таким образом, на основании анализа существующих работ по карбонитридам и, в частности, по карбонитриду титана, можно сделать вывод, что в настоящее время не существует экспериментально подтвержденных данных относительно температурного интервала растворимости карбонитридов титана при нагреве стали вплоть до температуры плавления. Все существующие данные о температурном интервале растворимости рассчитаны математически еще в докомпьютерный период развития науки либо смоделированы при помощи компьютерной программы, в которой создатели просят принимать нормальной погрешностью при моделировании построения термокинетической диаграммы температуру начала ферритного превращения выше точки A_{c3} . В связи с этим, исследование поведения частиц карбонитридов титана при нагреве вплоть до температур плавления стали является интересным и значимым с научной точки зрения экспериментом.

При нагреве, вплоть до 1470 °С, крупные частицы карбонитридов титана не меняют существенно свои размеры, таким образом показано, что температура плавления частиц карбонитрида титана находится в интервале температур выше температуры плавления малоуглеродистой низколегированной стали [9].

Исследование частиц после полной перекристаллизации позволяет авторам сделать предположение, что не растворяющаяся в жидкой стали частица карбонитрида титана $Ti(C, N)$ служит как подложка для осаждения соединений кремния, кальция, хрома и марганца, что в дальнейшем стимулирует выделение реек игольчатого феррита. При изучении процесса растворения частиц карбонитрида титана $Ti(C, N)$ была измерена площадь частиц до и после нагрева вплоть до температуры плавления исследованной стали 20ГАТЮ. Полученные данные показывают, что площадь частицы карбонитрида титана при нагреве вплоть до температуры плавления стали уменьшается на 36 %: от 12,18 до 7,71 мкм².

Таким образом, путём расчета фактической, наблюдаемой под микроскопом площади частицы карбонитрида титана до и после нагрева до температуры 1500 °С подтверждается способность частиц карбонитридов титана не менять значительно свои размеры и не растворяться при нагреве вплоть до температуры плавления малоуглеродистой стали.

Полученные экспериментальные данные также убедительно показывают, что сталь 20ГАТЮ со структурой «интрагранулярного» игольчатого феррита, получаемой после закалки, может подвергаться последующей термической операции отпуска. Прочностные характеристики стали 20ГАТЮ не претерпят значительного снижения благодаря сравнительно малому начальному размеру зерна аустенита и способности микроструктуры с выбранным режимом

микролегирования за счет карбонитридного упрочнения частицами Ti(C,N) эффективно противостоять росту зерна аустенита при нагреве вплоть до температур плавления стали.

Касательно кинетики выделения нитридов алюминия экспериментально изучена кинетика выделения нитридов ванадия и алюминия в изотермических условиях в стали с массовой долей элементов, в %: 0,17 C; 1,59 Mn; 0,29 Si; 0,019 Al; 0,05 V; 0,016 N. Цель исследования заключалась в установлении температурных интервалов максимальных скоростей выделения нитридов в аустените и феррите.

Образцы в течение 30 минут выдерживали при температуре 1 250 °С, быстро переносили в ванну с температурой изотермической выдержки и затем закаливали в солевом растворе воды. Температура аустенитизации 1 250 °С обеспечивала полное растворение нитридов ванадия и алюминия. Согласно расчетам по уравнению 1, температура полного растворения нитридов алюминия в аустените составила 1 105 °С, нитридов ванадия – 1 037 °С.

$$T_{AIN} = \left(\frac{-11794 + 1558[Al] + 310[N] - 73[C] + 2461[V] + 108[Si] + 325[Mn] + 281[Cr] + 411[Ca]}{\lg[Al \cdot N] - 5,0 + 0,861[Al] + 1,6[N] + 0,118[C] + 1,5[V] + 0,18[Si] + 0,171[Mn] + 0,086[Cr] + 0,196[Ca]} \right) \cdot \quad (1)$$

В случае изотермической выдержки при температуре 1000 °С выделение VN не обнаружено, а AlN начинает выделяться после 5 минут инкубационного периода и по истечении 3 часов практически весь алюминий, присутствующий в твердом растворе, оказывался связанным с азотом. При изотермической выдержке 800 °С (структура аустенитная) наблюдается очень незначительное выделение нитрида ванадия и практически полное прекращение выделения нитрида алюминия.

Во время изотермической выдержки при температуре 700 °С в течение 3 часов значительная часть аустенита остается непревращенной. Однако уже после 20 минут выдержки свободный азот оказывается практически полностью связанным в нитрид ванадия (рис. 2).

По мнению авторов, это свидетельствует о том, что при 700 °С происходит выделение VN как из феррита, так и из аустенита, поскольку в противном случае необходимо было бы допустить полное отсутствие азота в непревращенном аустените. Наоборот, выделение нитрида алюминия при этой температуре происходит только из феррита, так как даже при 800 °С его выделение из переохлажденного аустенита практически прекращается вследствие замедления в нем диффузионных процессов.

После изотермической выдержки при температуре 600 °С в течение 3 часов структура ферритно-перлитная и выделение нитрида алюминия не наблюдается. Количество же азота, связываемого ванадием, по ходу изотермической выдержки последовательно увеличивается, но скорость выделения уменьшается. За первые 5 минут выделяется такое же количество нитридов ванадия, как и за последующие 3 часа.

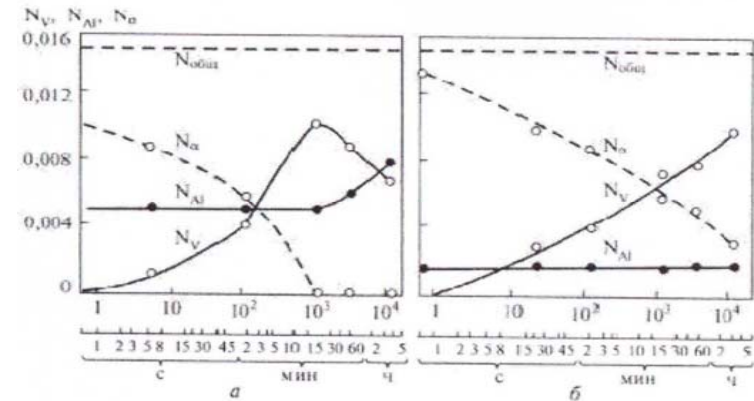


Рис. 2. Кинетика выделения нитридов ванадия и алюминия в изотермических условиях

При снижении температуры до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделение нитрида ванадия практически прекращается.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что химический состав стали и скорость охлаждения будут оказывать существенное влияние на кинетику выделения нитридванадиевой фазы при диффузионном γ - α -превращении. При этом значимым должно быть влияние избыточного VN, сохраняющегося в аустените при температуре его равновесного растворения выше температуры аустенизации.

Изучена кинетика выделения нитридов хрома и ванадия при отпуске мартенсита в диапазоне температур $200\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ закаленных сталей типа 30X2 и 30Г2, содержащих $0,03\text{--}0,04\%$ азота и $0,05\text{--}0,08\%$ ванадия. Согласно приведенным данным, процесс нитридообразования начинается с выделением метастабильного нитрида хрома или марганца при температуре отпуска $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. В интервале $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит максимальное выделение нитридов хрома. Нитриды ванадия начинают выделяться при температуре выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выше $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ этот процесс ускоряется и начинает растворяться нитрид хрома. При отпуске $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ нитрид хрома полностью растворяется.

При стандартной технологии производства углеродистых, низко- и среднелегированных конструкционных сталей основной фазой, тормозящей процесс собирательной рекристаллизации аустенита, является нитрид алюминия. Поэтому в зависимости от содержания углерода в термообрабатываемые стали алюминий вводится в количестве $0,5\text{--}1\text{ кг/т}$, что значительно превышает потребность в нем для конечного раскисления. При этом достигается размер зерна на уровне $7\text{--}8$ баллов. Однако в связи с гексагональной решеткой нитрида алюминия он в основном выделяется по границам аустенитных зерен, что отрицательно сказывается на ударной вязкости стали, в частности, способствует камневидному излому ударных

образцов. Поэтому были изысканы другие способы стабилизации мелкого зерна аустенита при снижении содержания алюминия до уровня, необходимого для раскисления, например, путем микролегирования титаном и цирконием, нитриды которых имеют кубическую решетку [10]. При таком микролегировании зерно аустенита стабилизируется на уровне 9–10 баллов.

Легирование азотом стали, не содержащей активных нитридообразующих элементов, оказывает ускоряющее влияние на рост зерна аустенита.

Наиболее эффективными температурами нагрева под закалку исследованных сталей, с точки зрения воздействия на результирующую структуру «интрагранулярного» игольчатого феррита в стали, являются температуры аустенитизации в интервале 1 100...1 150 °С. Также установлено, что частицы нитрида алюминия (AlN) положительно влияют на возможность получения в стали интрагранулярной морфологии бейнита. Частицы нитрида алюминия при температурах 1 100...1 150 °С перестают сдерживать рост аустенитного зерна, что повышает долю «интрагранулярного» игольчатого феррита в структуре исследованных сталей. Но с другой стороны, они не растворяются полностью в процессе аустенитизации, и тем самым остаются эффективными местами гетерогенного зародышеобразования при формировании структуры «интрагранулярного» игольчатого феррита в процессе промежуточного превращения.

Вышеперечисленные факторы, наряду с эффективным измельчением ферритного зерна (до 9...11 баллов) в исследованных сталях в горячекатаном состоянии, при относительной дешевизне алюминия как легирующего элемента, делают систему легирования Al + N весьма перспективной с точки зрения повышения комплекса свойств в горячекатаном и термообработанном состоянии низколегированных конструкционных сталей, в том числе и сталей строительного назначения. Однако для обеспечения высокого комплекса свойств сварных конструкций из таких сталей микродобавки титана являются необходимыми, с нашей точки зрения. В то же время тугоплавкие частицы карбонитрида титана также оказывают благоприятное воздействие на долю «интрагранулярного» игольчатого феррита в стали, являясь подложкой для выделения более низкотемпературных соединений металлов (нитриды алюминия и сульфиды в исследованных сталях) и такие комплексы являются эффективными местами зародышеобразования реек «интрагранулярного» игольчатого феррита.

Литература

1. Большаков В. И. Использование высокопрочных сталей бейнитного класса в строительных металлоконструкциях / В. И. Большаков // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Дн-вск : ПГАСА, 2002. – Вып. 15, ч. 1. – С. 27.
2. Большаков В. И. Применение строительной стали повышенной и высокой прочности для строительства и реконструкции жилья / В. И. Большаков, О. В. Разумова, Н. М. Демин // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дн-вськ : ПДАБА, 2007. – № 11. – С. 4–20.

3. Большаков В. И. Субструктурное упрочнение конструкционных сталей / В. И. Большаков. – Канада, 1998. – 316 с.
4. D. Zotov. Investigation of Acicular Ferrite Structure in Hot-Rolled Steel Inoculated by Al+Ti+N / D. Zotov, V. Bolshakov, O. Uzlov, A. Puchikov // Proceedings of “METAL2007”. – Czech Republic, 2007.
5. Узлов О. В. Формирование структуры игольчатого феррита и комплекса свойств в микро- и низколегированных конструкционных сталях: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Материаловедение» / О. В. Узлов // – Дн-вск, 2006. – С. 6–9.
6. W. Roberts, in HSLA Steels Technology and Applications. M.Korchynsky, ASM, Metals Park, OH. – 1983. – P. 33.
7. J. Moon. Coarsening Kinetics of TiN Particle in a Low Alloyed Steel in Weld HAZ / J. Moon, C. Lee, S. Uhm, J. Lee // Considering Critical Particle Size, Acta Materialia, 54. – 2006. – PP. 1053–1061.
8. H.K.D.H. Bhadeshia Bainite in Steels. – The University Press : Cambridge, 2001. – P. 237.
9. Bolshakov V. Behaviour of Ti(C,N) particles in C22+Al+Ti Steel During Heat Treatment / Bolshakov V., Uzlov O., Zotov D., Scheller P.R., Franke A., Petzold L. // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Дн-вск : ПГАСА, 2011. – Вып. 58. – С. 97–104.
10. Гольдштейн М. И. Упрочнение конструкционных сталей нитридами / М. И. Гольдштейн, А. В. Гринь, Э. Э. Блюм. – М. : Металлургия, 1970. – 224 с.