

УДК 669.141.24:546.177

<https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.03>

Исаева Л.Е., Лев И.Е., Камкин В.Ю., Пройдак С.В.

Распределение азота, титана и алюминия между нитридами и твердым раствором в сталях типа АТЮ

Isaeva L., Lev I., Kamkin V., Projdak S.

Raspredelenie azota, titana i alyuminiya mezhdu nitridami i tverdym rastvorom v stal'yah tipa ATYu

Установлены в сталях типа АТЮ количественные данные о распределении азота, титана и алюминия между нитридами и твердым раствором. Определено оптимальное количество титана в стали 20АТЮ, приводящее к наилучшему межфазовому распределению нитридообразующих элементов (N, Al, Ti) в условиях горячей прокатки. Для наиболее полного связывания азота в нитриды AlN количество алюминия в стали 20АТЮ должно быть $\geq 40 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Для получения мелкодисперсных нитридов и сохранения достаточно высокой жидкотекучести стали 20АТЮ оптимальное содержание алюминия должно составлять (40-60) 10^{-3} мас. %. Рекомендовано подвергать стали типа АТЮ термообработке по оптимальным температурно-временным

Ключевые слова: Углеродистые, низколегированные стали, азот, титан, алюминий, межфазовое распределение

Quantitative data on the distribution of nitrogen, titanium and aluminum between nitrides and solid solution have been established in ATU steels. The optimal amount of titanium in 20ATU steel was determined, which leads to the best interfacial distribution of nitride-forming elements (N, Al, Ti) under hot rolling conditions. For the most complete binding of nitrogen to AlN nitrides, the amount of aluminum in 20ATU steel should be $\geq 40 \cdot 10^{-3}$ wt. %. To obtain fine nitrides and maintain a sufficiently high fluidity of steel 20ATU optimal content of aluminum should be (40-60) 10^{-3} wt. %. It is recommended to subject ATU type steels to heat treatment at optimal temperature and time

Keywords: Carbon, low-alloy steels, nitrogen, titanium, aluminum, interfacial distribution

Введение. При анализе путей повышения качества углеродистых и низколегированных сталей массового назначения установлено, что для значительного измельчения зерна и улучшения механических и эксплуатационных свойств эффективно применение комплексного микролегирования азотом, титаном и алюминием (стали типа АТЮ) [1-3]. При микролегировании сталей типа АТЮ титаном он формирует в расплаве и/или при кристаллизации карбонитридные включения, являющиеся зародышами первичных зерен, и определяет долю азота, который может образовывать нитриды алюминия, способствующие созданию вторичной зеренной структуры.

Известно [4], что воздействие нитридов алюминия и карбонитридов титана на структуру и свойства сталей зависит от их количества, размеров, формы, распределения, химического и фазового состава и других факторов. **Цели и задачи.** Поэтому весьма существенным, как с теоретической, так и с практической точек зрения является вопрос о влиянии условий образования нитридных фаз на их характеристики. При этом в зависимости от условий формирования структуры стали нитриды алюминия и карбонитриды титана могут выделяться в виде относительно мелких и крупных частиц или одновременно тех и других. Чем больше нитридообразующих элементов в стали, тем крупнее выделяющиеся Ti (N,C) и AlN.

В работе [5] установлено, что при относительно постоянном содержании азота $(12-14) \cdot 10^{-3}\%$ в

стали 20АТЮЛ повышение концентрации титана с $3 \cdot 10^{-3}\%$ до $20 \cdot 10^{-3}\%$ обеспечивает резкое увеличение количества его карбонитридов. При этом преимущественно образуются относительно мелкие Ti (C,N) размером 15-200 нм. При повышении концентрации титана с $20 \cdot 10^{-3}\%$ до $40 \cdot 10^{-3}\%$ пророст плотности распределения его карбонитридов уменьшается за счет перераспределения количества крупных и мелких включений в сторону первых. Дальнейшее повышение концентрации титана с $40 \cdot 10^{-3}\%$ до $120 \cdot 10^{-3}\%$ практически не влияет на плотность распределения его карбонитридов, но значительно увеличивает их размер (1-35 мкм) и фазовый состав в сторону увеличения относительного количества углерода в Ti (C,N).

Аналогично при повышении в стали содержания алюминия до его стехиометрического содержания в нитриде (1,92 [N]) снижается содержание азота в твердом растворе и увеличивается доля мелкодисперсных AlN [6]. Однако дальнейшее повышение концентрации алюминия снижает содержание его мелкодисперсных нитридов.

Размер дисперсных частиц также зависит и от температуры их образования. При низких температурах образуется большое количество высокодисперсных Ti(N,C) и AlN, а при более высоких температурах формируются крупные нитриды, но их меньше. Например, при зарождении нитридов алюминия при 1000°C их размер составляет порядка 10 нм, а при выделениях AlN при 600°C – они имеют размер ~ 1 нм [7, 8].

В работе [9] показано, что, пользуясь изотер-

Исаева Людмила Евгеньевна – к.т.н., доц. НМетАУ.Е.,

Лев Исаак Сфимович – д.т.н., проф.

Камкин Володимир Юрійович – аспірант НМетАУ

Пройдак Світлана Вікторівна – к.т.н., доц. ДНУЗТ

Isaeva L. - Ph.D., Assoc. NMetAU

Lev I. - Doctor of Technical Sciences, prof.

Kamkin V. - graduate student NMetAU

Projdak S. - Ph.D., Assoc. DNUZT

мами, можно прогнозировать распределение частиц AlN по размерам в горячекатаных (~1200°C) и нормализованных (~900°C) сталях. Размер нитридов

алюминия можно предсказать по уравнению:

$$\lg \cdot r = -\left(\frac{5267}{T}\right) + 2,593 + \lg\left(\frac{\tau}{3}\right) \quad (1)$$

где r – радиус частиц, нм; T – температура, К; τ – время, ч.

энергии образования AlN, но кинетика их реализации сложна. Зависимость выделения в аустените нитридов алюминия от температуры в условиях равновесия и при длительной изотермической выдержке определена в работе [11]:

Известно [10], что при выплавке конструкционных сталей в жидком металле не образуются нитриды алюминия. По мере охлаждения затвердевшего металла понижается величина свободной

$$\lg \cdot K_{AlN} = \lg[Al] \cdot [N] = \frac{7400}{T} + 1,95 \quad (2)$$

Если величина произведения концентраций алюминия и азота при определенной температуре превысит равновесное значение $\lg K_{AlN}$, то имеется термодинамическая возможность для выделения частиц AlN.

что в настоящее время имеются противоречивые сведения о распределении микролегирующих элементов (N, Ti, Al) между фазами и его зависимости от температуры.

Расчеты по уравнениям (1) и (2) показывают, что в сталях, содержащих более 30·10⁻³% алюминия и 15·10⁻³% азота, возможно образование (3-4)·10⁻³% относительно крупных AlN при температуре горячей прокатки. При температуре термообработки таких сталей (~900°C) возможно образование большего количества и более дисперсных частиц AlN при меньшем содержании азота (≥ 10·10⁻³%).

Результаты исследования. В настоящей работе для получения необходимых сведений к массовому промышленному внедрению предлагаемого способа упрочнения конструкционных сталей и сталей для железнодорожного транспорта, трубопроводов и др., в качестве программного исследования были проанализированы образцы горячекатаного проката от двух опытно-промышленных плавков, полученных в условиях ЭСПЦ-1 ОАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь». Рядовые малоуглеродистые стали Ст20 по ДСТУ 2651 (ГОСТ1050), дополнительно микролегируемые азотом, титаном и алюминием, выплавляли в 25 т печи. Азот вводили азотированным марганцем одноразово за 3 мин. до выпуска. Вторая плавка отличалась от первой тем, что в ней было в 3 раза меньше титана. Фактический химический состав плавков приведен в табл 1.

Положительное влияние карбонитридов титана и нитридов алюминия на измельчение зерна и комплекс свойств сталей типа АТЮ проявляется лишь при высокой степени их дисперсности и достаточно большом количестве. Однако для более эффективного использования возможностей карбонитридного упрочнения сталей типа АТЮ необходимо исследование межфазового распределения титана, алюминия и азота. Следует отметить,

Таблица 1
Химический состав плавков

Номер плавки	Номер образца	Содержание элементов, %							
		C	Mn	Si	P	S	N	Ti	Al
1	1-1(1-2)*	0,19	0,71	0,30	0,024	0,010	0,018	0,016	0,028
2	2-1(2-2)*	0,19	0,63	0,28	0,015	0,014	0,020	0,005	0,029

*Примечание: образец из нижней части слитка.

В работе была применена усовершенствованная электрохимическая методика выделения и анализа азотсодержащих включений в сплавах железа [12], [13].

С ее помощью и изобретения «Способ определения нитрида алюминия в неметаллических включениях, выделенных из сталей и сплавов» [14], были выделены и проанализированы в исследуемых образцах нитридные и карбонитридные фазы. Электролитическое растворение металла и выделение соединений проводили в образцах диаметром 18 мм и высотой 80 мм в водном электролите, содержащем 15% NaCl и 2,5% тартратной кислоты, в потенциостатическом режиме, который создавался потенциостатом 10-20 ПЭБ. Электролиз проводили в области прямой зависимости величины перенапряжения от логарифма плотности тока. Для сбора включений между образцом и катодом в электролитической ячейке был установлен коллодиевый мешочек. После окончания электролиза осадок вместе с электролитом из коллодиевого мешочка переносили в широкие полиэтиленовые пробирки и отмывали от электролита путем последовательных операций центрифугирования при 5000 оборотов в минуту и декантации. Выделение включений проводили для определения их химического состава. Для этого их растворяли в концентрированной H₂SO₄ с дополнительным мокрым сплавлением в расплаве Na₂SO₄ с H₂SO₄. Полученные растворы переносили в мерные колбы и в аликвотных частях определяли содержание азота, ти-

тана и алюминия, связанных в нитридные и карбонитридные фазы ($[N]_{\text{св.}}$, $[Ti]_{\text{св.}}$ и $[Al]_{\text{св.}}$). Азот определяли фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски комплексного соединения – оксиамидодиртути, образующегося при взаимодействии ионов NH_4^+ с $K_2[HgJ_4]$ [14,15]. Предварительно, азот в виде NH_3 , выделяли из щелочного раствора методом паровой аспирации. Алюминий определяли фотоколориметрическим методом в соответствии с ГОСТ 22536.10-66 [6,16]. Метод основан на образовании комплексного соединения алюминия с алюминоном ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм при

pH 4,7-5,1). Мешающее влияние титана устраняли отделением его вместе с железом, марганцем, медью и хромом NaOH в присутствии борной кислоты. Титан определяли фотоколориметрическим методом с применением диантиперилметана в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10280-2010 [17]. Количество титана находили путем измерения интенсивности окраски желтого комплекса титана с 4,4-диантиперилметаном ($\lambda_{\text{max}} = 385$ нм). Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2
Результаты электрохимического фазового анализа
(Распределение между фазами Ti и N)

Номер образца	Содержание Ti $1 \cdot 10^3$, мас. %			Содержание TiN $1 \cdot 10^3$, мас. %	Содержание N $1 \cdot 10^3$, мас. %		
	$[Ti]_{\text{общ.}}$	$[Ti]_{\text{св.}}$	$[Ti]_{\text{раств.}}$		$[N]_{\text{общ.}}$	$[N]_{\text{TiN}}$	$\Delta[N]_{\text{раств.}}$ после выделения TiN
1-1	16,0	14,6	1,40	18,9	18,0	4,27	13,7
1-2	16,0	14,0	2,00	18,1	18,0	4,09	13,9
2-1	5,0	4,50	0,50	5,80	20,0	1,31	18,7
2-2	5,0	4,20	0,80	5,46	20,0	1,24	18,8

Как следует из табл. 2, образование TiN лимитируется общим содержанием титана. При этом, почти весь титан, содержащийся в стали ($\geq 90\%$), оказался связанным в его карбонитриды. Достаточно большое содержание карбонитрида титана в металле первой плавки ($18,1-18,9$) $10^{-3}\%$ обеспечивает относительно высокое количество плотности его частиц в стали (до 320 ед/см²). Однако в твердом растворе остается $\sim 37\%$ алюминия от всего его количества и общее число нитридов и карбонитридов составляет 187 единиц на одно ферритное зерно. Меньшее содержание титана в образцах 2-1 и 2-2 (см. табл.2) привело к образованию ($5,46-5,80$) $10^{-3}\%$ TiN, что приблизительно в 3,3 раза ниже, чем в металле первой плавки. Несмотря на это общее число частиц AlN и Ti(C, N) увеличилось до 519 единиц на одно ферритное зерно, т.е. почти в три раза. Это объясняется тем, что при относительно постоянных концентрациях азота ($18-20$) $10^{-3}\%$ и алюминия ($28-29$) $10^{-3}\%$ снижение концентрации титана с 16

$10^{-3}\%$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ делает возможным значительно увеличить содержание и количество нанонитридов алюминия (табл. 3) при параллельном уменьшении доли растворенного алюминия ($\sim 25\%$ от общего его количества).

Как следует из данных табл. 3, в твердом растворе образцов из горячекатаного проката электростали 20АТЮ остается достаточно высокое количество свободного азота ($7,1-11,3$) $10^{-3}\%$ и алюминия ($4,6-10,8$) $10^{-3}\%$.

Поэтому нами на основании проведенных исследований рекомендовано подвергать стали типа АТЮ соответствующей термической обработке при оптимальных температурно-временных режимах, которая могла бы увеличить количество высокодисперсных нитридов алюминия в металле и, соответственно, повысить его комплекс механических и эксплуатационных характеристик. Термообработку оптимально проводить по двум режимам: нормализация или закалка при

Таблица 3
Результаты электрохимического фазового анализа
(Распределение между фазами Al и N)

Номер образца	Содержание Al $1 \cdot 10^3$, мас. %			Содержание AlN $1 \cdot 10^3$, мас. %	Содержание N $1 \cdot 10^3$, мас. %		
	$[Al]_{\text{общ.}}$	$[Al]_{\text{св.}}$	$[Al]_{\text{раств.}}$		$[N]_{\text{общ.}}$	$[N]_{\text{AlN}}$	$\Delta[N]_{\text{раств.}}$ после выделения TiN и AlN
1-1	28,0	12,2	10,8	18,5	18,0	6,33	7,4
1-2	28,0	13,1	9,9	18,0	18,0	6,80	7,1
2-1	29,0	14,2	9,8	21,6	20,0	7,37	11,3
2-2	29,0	19,4	4,6	29,2	20,0	9,97	8,7

*Примечание:– во всех образцах содержание алюминия в его оксиде составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$.

~900°C и последующий отпуск при ~650°C. При такой термообработке используется существование двух температурных максимумов выделения нитридов алюминия в аустените (~900°C) и феррите (~650°C). Особое внимание требуется уделять температурно-временным параметрам отпуска, т.к. выделяющиеся из феррита нитриды алюминия с кубической решеткой более дисперсны и лучше влияют на свойства стали, чем гексагональные AlN, образующиеся из аустенита.

Выводы

1. Впервые установлены в сталях типа АТЮ количественные данные о распределении азота, титана и алюминия между нитридами и твердым раствором.

2. Определено оптимальное количество титана в стали 20АТЮ, приводящее к наилучшему межфазовому распределению нитридообразующих элементов (N, Al, Ti) в условиях горячей прокатки.

3. Для наиболее полного связывания азота в нитриды AlN количество алюминия в стали 20АТЮ должно быть $\geq 40 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Для получения мелкодисперсных нитридов и сохранения достаточно высокой жидкотекучести стали 20АТЮ оптимальное содержание алюминия должно составлять $(40-60) \cdot 10^{-3}$ мас. %.

4. Рекомендовано подвергать стали типа АТЮ термообработке по оптимальным температурно-временным режимам.

Библиографический список

1. Рабинович А.В. Разработка и производство конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением на основе комплексного микролегирования N-Ti-Al /А.В.Рабинович, Г.Н.Трегубенко, Ю.А.Бубликов и др. // Металлофизика и новейшие технологии - 2012. – Т. 34,- № 10. - С. 1385-1396.
2. Rabinovich A. New steels inoculated by Ti+Al+N / A.Rabinovich, G.Tregubenko, Yu.Bublikov e.a. // Advances in metallurgical processes and materials: Proc. International conf., vol. 2. - Dnepropetrovsk: Higher Metallurgical Education of Ukraine, 2007. - P. 161-167.
3. Рабинович А.В. Теоретические основы и технология оптимального микролегирования электростали азотом, титаном и алюминием /А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасев и др. // Зб. наукових праць «Сучасні проблеми металургії», т.7. - Дніпропетровськ: Системні технологи, 2005. - С. 97-107.
4. Гольдштейн М.И. Упрочнение конструкционных сталей нитридами /М.И. Гольдштейн, А.В. Гринь, Э.Э. Блюм и др. – М.: Металлургия, 1970. - 222 с.
5. Рабинович А.В. Влияние микродобавок титана на структуру и свойства литых электросталей /А.В.Рабинович, Г.Н. Трегубенко, А.В.Пучиков и др. //Теория и практика металлургии. - 2010. - №№ 5-6. – С. 60-63.
6. Поволоцкий Д.Я. Алюминий в конструкционных сталях. – М.: Металлургия, 1970. – 231 с.
7. Leslie W.S. Trans. American Soc. for Metals.-1954.-v.46.-p. 1470.
8. Borchers H.Z. Arch für Eisenhütterwesen.-1965.-v.4.-S.311.
9. Григорьев Г.А. Заводская лаборатория. /Г.А. Григорьев, Б.С. Бокштейн -1963. – т. 29. – № 4. – С. 446.
10. Ершов Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов. /Г.С. Ершов, В.А.Черняков – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
11. Darken L.S.-"Trans. AIME", 1951, v.191, p. 1174.
12. Лев И.Е. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа. /И.Е Лев, В.В. Покидышев, Б.Г. Лазарев, Н.С. Мицкевич. – М.: Металлургия, 1987. – 121с.
13. Исаева Л.Е., Исследование процесса изолирования нитридов молибдена из сталей /Л.Е. Исаева, А.М. Грещик, И.Е. Лев // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 1. – С.163.
14. А. с. 1033439 СССР, С 01 F 7/00, G 01 N 31/00. Способ определения нитрида алюминия в неметаллических включениях, выделенных из сталей и сплавов /И.Е. Лев, Б.Г. Лазарев, Т.А. Грибанова и др. № 3005589 Заявл. 12.02.1980. опубл. 08.04.1983.
15. Бабко А.К., Колориметрический анализ. /А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. – М.: Госхимиздат, 1951. – 408 с.
16. ГОСТ 22536.10-88: Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения алюминия. М.: Госстандарт СССР, 1990. - 13 с.
17. ГОСТ 10280 2010 Сталь и чугун. Определение содержания титана. Спектрофотометрический метод с применением диантиперилметана. М.: Стандартинформ, 2012. - 16 с.

Referens

1. Rabinovich A.V. Razrabotka i proizvodstvo konstrukcionnyh stalej s karbonitridnym uprochneniem na osnove kompleksnogo mikrolegirovaniya N-Ti-Al /A.V.Rabinovich, G.N.Tregubenko, Yu.A.Bublikov i dr. // Metallofizika i novejsie tehnologii - 2012. – Т. 34,- № 10. - S. 1385-1396.
2. Rabinovich A. New steels inoculated by Ti+Al+N / A.Rabinovich, G.Tregubenko, Yu.Bublikov e.a. // Advances in metallurgical processes and materials: Proc. International conf., vol. 2. - Dnepropetrovsk: Higher Metallurgical Education of Ukraine, 2007. - P. 161-167.
3. Rabinovich A.V. Teoreticheskie osnovy i tehnologiya optimalnogo mikrolegirovaniya elektrostali azotom, titanom i alyuminiem /A.V. Rabinovich, G.N. Tregubenko, M.I. Tarasev i dr. // Zb. naukovih prac «Suchasni problemi metalurgiji», t.7. - Dnipropetrovsk: Sistemni tehnologi, 2005. - S. 97-107.
4. Goldshtejn M.I. Uprochnenie konstrukcionnyh stalej nitridami /M.I. Goldshtejn, A.V. Grin, E.E. Blyum i dr. – М.: Metallurgiya, 1970. - 222 s.

5. Rabinovich A.V. Vliyanie mikrodoavok titana na strukturu i svojstva lityh elektrostalej /A.V.Rabinovich, G.N. Tregubenko, A.V.Puchikov i dr. //Teoriya i praktika metallurgii. - 2010. - №№ 5-6. – S. 60-63.
6. Povolockij D.Ya. Alyuminij v konstrukcionnyh stalyah. – M.: Metallurgiya, 1970. – 231 s.
7. Leslie W.S. Trans. American Soc. for Metals.-1954.-v.46.-p. 1470.
8. Borchers H.Z. Arch fur Eisenhutterwesen.-1965.-v.4.-S.311.
9. Grigorev G.A. Zavodskaya laboratoriya. /G.A. Grigorev, B.S. Bokshtejn -1963. – t. 29. – № 4. – S. 446.
10. Ershov G.S. Stroenie i svojstva zhidkih i tverdyyh metallov. /G.S. Ershov, V.A.Chernyakov – M.: Metallurgiya, 1978. – 248 s.
11. Darken L.S.-"Trans. AIME", 1951, v.191, p. 1174.
12. Lev I.E. Analiz azotsoderzhashih soedinenij v splavah zheleza. /I.E Lev, V.V. Pokidyshchev, B.G. Lazarev, N.S. Mickevich. – M.: Metallurgiya, 1987. – 121s.
13. Isaeva L.E., Issledovanie processa izolirovaniya nitridov molibdena iz stalej /L.E. Isaeva, A.M. Greshik, I.E. Lev // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – № 1. – S.163.
14. A. s. 1033439 SSSR, S 01 F 7/00, G 01 N 31/00. Sposob opredeleniya nitrida alyuminiya v neme-tallicheskih vklyucheniayah, vydelennyh iz stalej i splavov /I.E. Lev, B.G. Lazarev, T.A. Gribanova i dr. № 3005589 Zayavl. 12.02.1980. opubl. 08.04.1983.
15. Babko A.K., Kolorimetriceskij analiz. /A.K. Babko, A.T. Pilipenko. – M.: Goshimizdat, 1951. – 408 s.
16. GOST 22536.10-88: Stal uglerodistaya i chugun nelegirovannyj. Metody opredeleniya alyumi-niya. M.: Gosstandart SSSR, 1990. - 13 s.
17. GOST 10280 2010 Stal i chugun. Opredelenie sodержaniya titana. Spektrofotometriceskij me-tod s primenen-em diantiperilmetana. M.: Standartinform, 2012. - 16 s.

Стаття поступила: 14.08.2019