

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ
В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ РАСПЛАВАХ СТАЛИ X25T1**

Н.М. Танклевская, Г.Г. Михайлов

В работе выполнен термодинамический анализ процессов образования включений при охлаждении и кристаллизации жидкого металла, близкого по составу коррозионностойкой стали X25T1. Показано, что для предотвращения проявления дефекта титановой неоднородности, необходимо снижать концентрацию азота в жидком металле. Обнаружено, что повышение содержания алюминия в исходном металле приводит к снижению массы оксинитридов титана, образующихся при охлаждении, за счет образования корунда.

Ключевые слова: термодинамический анализ, коррозионностойкие стали, «титановая пористость», включения, охлаждение расплава, кристаллизация, расплава, оксинитриды титана, корунд.

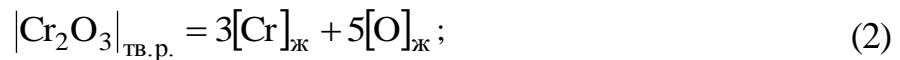
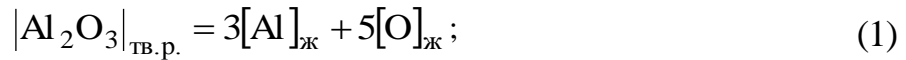
Основным дефектом коррозионностойких сталей, содержащих титан, является так называемая «титановая пористость». Этот дефект выявляется в макроструктуре в виде скоплений небольших пор, которые обычно располагаются у края образца. Исследование дефекта показало, что поры сопровождаются грубыми скоплениями оксидов и нитридов титана [1].

В связи с этим в данной работе предполагалось провести термодинамический анализ процессов образования включений в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали X25T1.

С точки зрения термодинамического анализа данную сталь можно рассматривать как девятикомпонентную систему Fe – Ti – Al – Si – Cr – Mn – C – N – O.

Выполненный ранее термодинамический анализ [2] позволил установить, что в зависимости от концентраций титана и азота равновесными жидкому металлу системы Fe – Ti – Ni – Cr – Al – C – N – O (сталь типа X25T1) неметаллическими фазами могут быть либо твердый раствор оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3), либо твердый оксикарбонитридный раствор (TiO, TiC, TiN). Поскольку никель как компонент не входил в состав неметаллических фаз, находящихся в равновесии с жидким металлом исследуемой стали, а влиял на строение поверхности растворимости кислорода в металле лишь через коэффициенты активности компонентов металлического расплава, исключение его из рассмотрения не может качественно изменить картину фазовых равновесий. Следовательно, можно предположить, что

жидкий металл системы, близкой по составу рассматриваемым коррозионно-стойким сталям будет находиться в равновесии с теми же твердыми растворами: оксикарбонитридным раствором титана (TiO, TiC, TiN) и оксидом алюминия с примесью оксида хрома (Al₂O₃, Cr₂O₃), образующимися по реакциям:



Индексы: тв.р. – твердый раствор; ж – растворенные в жидком металле.

Исходные данные для анализа приведены в работе [2]. Исследуемые составы металла приведены в таблице. При проведении расчетов твердые растворы считали совершенными и активности их компонентов приравнивали мольным долям. Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием литературных значений параметров взаимодействия элементов в жидком железе.

Таблица

Составы исследуемого металла

№	Химический состав металла, мас. %						
	[N]	[Al]	[Ti]	[Si]	[Cr]	[Mn]	[C]
1	0,035	0,05	0,60	0,50	25,00	1,00	0,08
2	0,030	0,05					
3	0,035	0,01					
4	0,030	0,01					

Результаты расчета представлены на рис. 1 и 2 в виде изотермических изосоставных сечений поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) системы Fe – Ti – Al – Si – Cr – Mn – C – N – O.

На рис. 1 показаны фазовые равновесия, реализующиеся при T=1823 К в жидком металле, близком по составу стали X25T1, в зависимости от содержания растворенных титана и азота ([Al]=0,05 мас. %; [Cr]=25 мас. %; [Si]=0,5 мас. %; [Mn]=1 мас. %; [C]=0,08 мас. %).

В области I заданы составы жидкого металла, находящегося в равновесии с практически чистым корундом. В области II – составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердыми растворами (TiO, TiC, TiN). Контрастная линия ab соответствует составам жидкого металла, находящегося в равновесии с обеими металлическими фазами. Тонкими линиями на рисунках нанесены изокислородные сечения.

Расчеты показали, что состав равновесного оксикарбонитридного раствора существенно зависит от содержания азота в жидком металле. В случае реализации равновесия $Me_{ж}-(Al_2O_3, Cr_2O_3)_{тв.р.}-(TiO, TiC, TiN)_{тв.р.}$ увеличении его концентрации с 0,0032 до 0,3162 мас. % (линия ab, рис. 1) приводит к росту содержания TiN в твердом растворе с 3,56 до 92,34 мол. %. Содержание TiO при этом падает с 96,69 до 7,57 мол. %. Уменьшается и содержание TiC (с 0,75 до 0,09 мол. %).

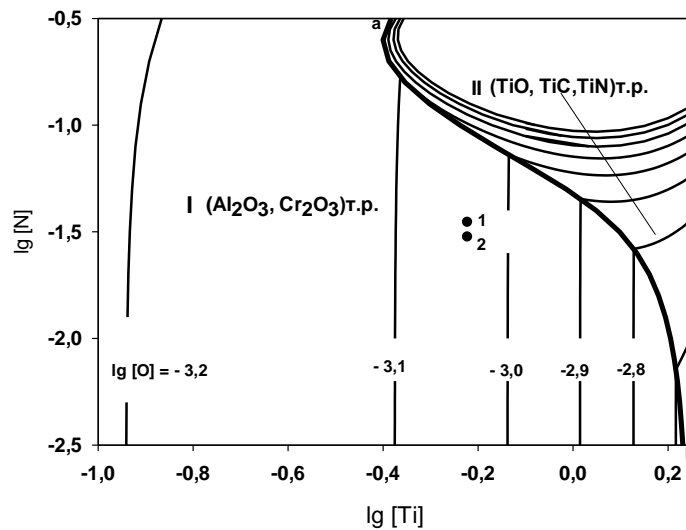


Рис. 1. Фазовые равновесия в металлических расплавах системы Fe-Ti-25 %Cr-Al-Mn-Si-N-C-O при $T = 1823$ K ($[Al] = 0,05$ мас. %)

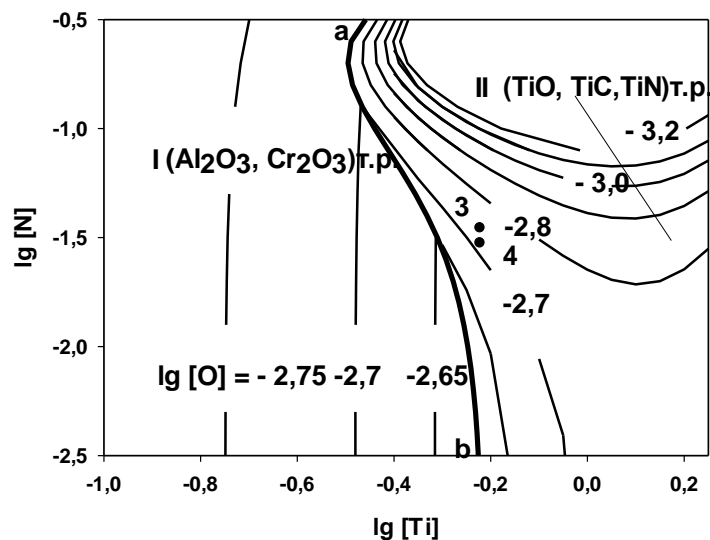


Рис. 2. Фазовые равновесия в металлических расплавах системы Fe-Ti-25 %Cr-Al-Mn-Si-N-C-O при $T = 1823$ K ($[Al] = 0,01$ мас. %)

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что снижение содержания алюминия сужает область составов жидкого металла, равновесного с корундом.

Для анализа перераспределения компонентов жидкой стали X25T1 при охлаждении и кристаллизации металлического расплава, были проведены балансовые расчеты для составов металла, представленных в таблице.

На рис. 1 и 2 этим составам соответствуют точки, обозначенные цифрами 1–4. Видно, что металл составов, соответствующих точкам 1 и 2, находится в равновесии с корундом, а металл составов, соответствующих точкам 3 и 4, попадает в область равновесия с твердым раствором (TiO, TiC, TiN).

При снижении температуры растворимость кислорода, углерода и азота в жидком металле падает, что приводит к образованию неметаллических включений. Для описания процессов перераспределения компонентов жидкой стали между металлом и образующимися неметаллическими фазами необходимо провести балансовые расчеты процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации расплава.

Распределение элементов между фазами при охлаждении металла можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}^0}{100} \cdot m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}}{100} \cdot m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{y_{\text{Э}} \cdot A_{\text{Э}}}{M_{\text{вкл}}} \cdot m_{\text{вкл}}, \quad (6)$$

где $[\text{Э}]_{\text{ж}}^0$ и $[\text{Э}]_{\text{ж}}$ – содержание элемента в жидком металле до и после охлаждения, мас. %; $m_{\text{мет}}^0$ – масса металла до охлаждения, кг.

Варьируя с определенным шагом температуру ($\Delta T=2$ град), для конкретного состава металла можно рассчитать массу и состав включений, образующихся при охлаждении до температуры ликвидус, а также состав металла перед кристаллизацией.

При проведении дальнейших расчетов были сделаны следующие допущения. Кристаллизация металла протекает порционно. При этом в случае образования определенных (в соответствии с уравнением изотермы реакции) включений распределение компонентов жидкого металла можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}^0}{100} m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{[\text{Э}]_{\text{тв}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{тв}} + \frac{y_{\text{Э}} A_{\text{Э}}}{M_{\text{вкл}}} m_{\text{вкл}}, \quad (7)$$

где $[\text{Э}]_{\text{тв}}$ – содержание элемента в твердом металле, мас. %; $m_{\text{мет}}^{\text{тв}}$ – масса затвердевшей порции металла, кг.

Концентрации компонентов в твердом металле определяли с помощью равновесных коэффициентов распределения, рассчитанных из двойных диаграмм состояний Fe – Э как отношение массовой концентрации элемента в твердом металле к аналогичной концентрации в расплаве. Численные значения коэффициентов приведены в работе [2].

Задавая величину порций кристаллизующегося металла в размере не более пяти процентов от массы металлического расплава, можно рассчитать массу и состав образующихся кристаллизационных включений.

Результаты балансовых расчетов процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации 1 тонны жидкой стали X25T1 (состав I) представлены на рис.3.

Расчеты показали, что при охлаждении металла данного состава сначала вплоть до температуры 1750 К происходит образование включений корунда. Затем в качестве равновесных металлу фаз начинают выделяться оксикарбонитриды титана, исходный состав которых (в мол. %) равен: (TiO) = 27,65; (TiC) = 0,48; (TiN)= 71,87.

Доля карбида титана в образующихся включениях мала и по ходу охлаждения металла она практически не меняется. Зато растет доля TiN за счет уменьшения доли TiO. В связи с этим в интервале температур охлаждения концентрации титана и азота в жидком металле снижаются (участки ab и a''b'' соответственно, рис. 2), а концентрация углерода практически не изменяется (участок a'b', рис. 2). К началу кристаллизации равновесные включения имеют состав (в мол. %):(TiO) = 18,25; (TiC) = 0,51; (TiN)= 81,24 (точка h).

Далее кристаллизация металла сопровождается образованием равновесных неметаллических включений (TiO, TiC, TiN), доля карбида титана в которых постепенно возрастает, а доля оксида титана падает. При этом концентрации титана и углерода в жидкой части металла увеличиваются (участки b'd' и bd, рис. 3 соответственно), а концентрация азота сначала увеличивается (участок b''c''), а затем, когда содержание TiO в равновесных включениях падает до нуля (участок c''d'', рис. 3), снижается.

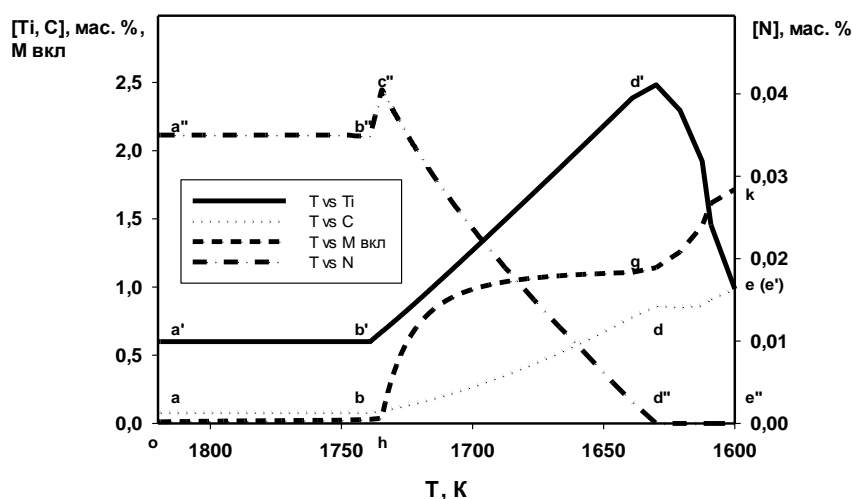


Рис. 3. Изменение концентраций титана, углерода и азота в жидком металле и масса образовавшихся включений при охлаждении и кристаллизации стали X25T1 в зависимости от температуры

В точке d'' концентрация азота снижается до нуля и дальнейшее затвердевание металла, согласно результатам расчета, сопровождается выделением чистого карбида титана (участок gk).

На рис. 4 показано изменение состава оксикарбонитридов титана, образующихся при охлаждении и кристаллизации стали X25T1 (состав I).

При кристаллизации происходит интенсивное выделение включений карбонитридов титана, в которых доля карбида титана, как было сказано выше, постепенно возрастает (участок b'd'). В конце кристаллизации выделяется значительное количество карбидов титана (участок d'e').

Результаты расчетов показали, что снижение концентрации алюминия в исходном металле (до 0,01мас. %) исключает выделение включений корунда. Снижение же содержания азота (до 0,030мас. %) в исходном металлическом расплаве качественно не меняет тип включений, образующихся при охлаждении металла, но уменьшает интенсивность выделения включений оксикарбонитридов титана, даже при высоком содержании алюминия.

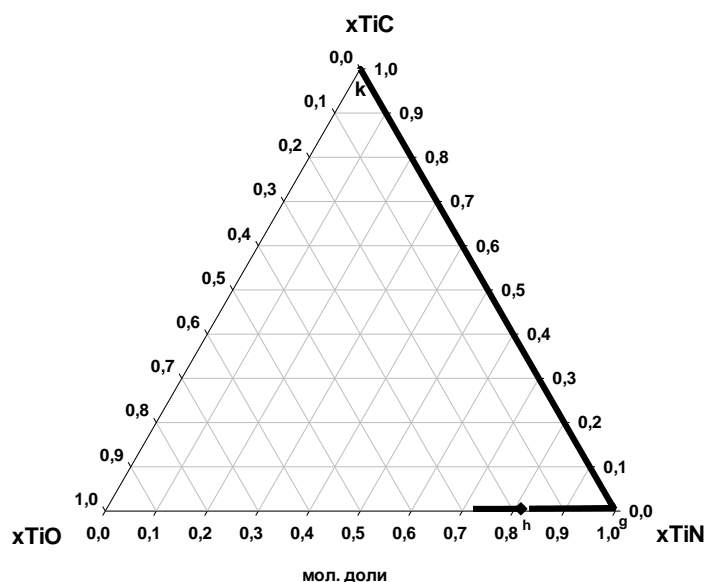


Рис. 4. Составы равновесных оксикарбонитридов титана

Выводы

В работе выполнен термодинамический анализ процессов образования включений при охлаждении и кристаллизации жидкого металла, близкого по составу коррозионностойкой стали X25T1.

Расчеты показали, что при концентрации $[Al]=0,05\text{мас. \%}$ и $[N]=0,035\text{мас. \%}$ в исходном металле, его охлаждение сначала сопровождается образованием включений корунда. Затем, начиная с температуры 1750 К начинают выделяться оксинитриды титана в качестве равновесных неметаллических включений.

Снижение концентрации алюминия до 0,01мас. % исключает образование включений корунда, но приводит к увеличению массы образовавшихся при охлаждении металла оксинитридов.

Снижение содержания азота (до 0,030мас. %) в исходном металлическом расплаве качественно не меняет тип включений, образующихся при охлаждении металла. Однако это уменьшает интенсивность выделения включений оксинитридов титана при охлаждении стали, даже при низком содержании алюминия.

Кристаллизационные включения, согласно результатам расчета, представляют собой оксикарбонитриды титана, состав которых постепенно меняется от оксинитридов к карбонитридам и карбидам.

Таким образом, для предотвращения проявления дефекта титановой неоднородности, причиной которого является выделение при охлаждении металла большого количества оксинитридов титана, необходимо снижать концентрацию азота в жидком металле. Повышение содержания алюминия в исходном металле приводит к снижению массы образующихся при охлаждении оксинитридов титана, но за счет образования корунда.

Библиографический список

1. Охримович, Б.П. Дефекты слитков легированных сталей и выбор оптимальных условий разливки / Б.П. Охримович, Ю.Г. Гуревич, А.К. Петров. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд., 1966. – 96 с.
2. Танклевская, Н.М. Фазовые равновесия в кристаллизующихся расплавах системы Fe–Ti–Cr–Mn–Si–Al–C–N–O / Н.М. Танклевская, Г.Г. Михайлов // Журнал физической химии. – 2006. – Т.80. – № 11. – С. 2087–2091.

[К содержанию](#)