

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ti-Cr-Al-Mn-Si-N-C-O

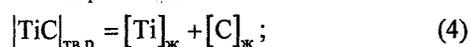
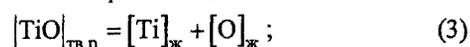
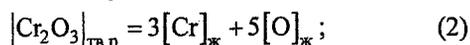
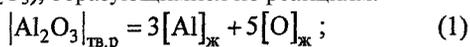
*ИМ. Танклевская, Г.Г. Михайлов*

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 08X18T1.

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 X18H10T) 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 коррозионно-стойкой стали 08X18T1 будет находиться в равновесии с теми же твердыми растворами: оксикарбонитридным раствором титана (TiO, TiC, TiN) и оксидом алюминия с примесью оксида хрома ( $Al_2O_3, Cr_2O_3$ ), образующимися по реакциям:



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

Исходные данные для анализа приведены в работе [2]. При проведении расчетов твердые растворы считали совершенными и активности их компонентов приравнивали мольным долям.

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

На рис. 1 показаны фазовые равновесия, реализуемые в жидком металле рассматриваемой системы при  $T=1823$  К в зависимости от содержания растворенных титана и азота ( $[Al] = 0,01$  мас. %;  $[Cr]=18$  мас. %;  $[Si]=0,5$  мас. %;  $[Mn]=1$  мас. %;  $[C] = 0,08$  мас. %).

В области I заданы составы жидкого металла, находящегося в равновесии с корундом. В области II - составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым раствором (TiO, TiC, TiN). Линия ab соответствует составам жидкого металла, находящегося в равновесии одновременно с двумя твердыми растворами. Тонкими линиями на рисунках нанесены изокислородные сечения.

Расчеты показали, что состав оксикарбонитридного раствора существенно зависит от содержания азота в жидком металле. В случае реализации равновесия  $Me_{ж}-(Al_2O_3, Cr_2O_3)_{тв.р}-(TiO, TiC, TiN)_{тв.р}$  увеличения его концентрации с 0,0032 до 0,3162 мас. % (линия aB, рис. 1) приводит к увеличению содержания TiN в твердом растворе с 5,68 до 89,41 мол. %. Содержание TiO при этом падает с 93,93 до 10,53 мол. %. Уменьшается и содержание TiC (с 0,39 до 0,05 мол. %).

Для анализа перераспределения компонентов жидкой стали 08X18T1, происходящих при охлаждении и кристаллизации металлического расплава, были проведены балансовые расчеты для составов металла, представленных в таблице.

На рис. 1 этим составам соответствуют точки, обозначенные римскими цифрами I-IV. Видно, что металл составов, соответствующих точкам I и II находится в равновесии с твердым раствором (TiO, TiC, TiN), а металл составов, соответствующих точкам III и IV попадает в область равновесия с корундом.

Из рис. 1 видно, что при температуре существования жидкого металла равновесной оксидной фазой являются оксикарбонитриды титана..

При снижении температуры составы фаз меняются. Для описания процессов перераспределения компонентов жидкой стали между металлом и образующимися неметаллическими фазами необходимо провести балансовые расчеты процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации расплава.

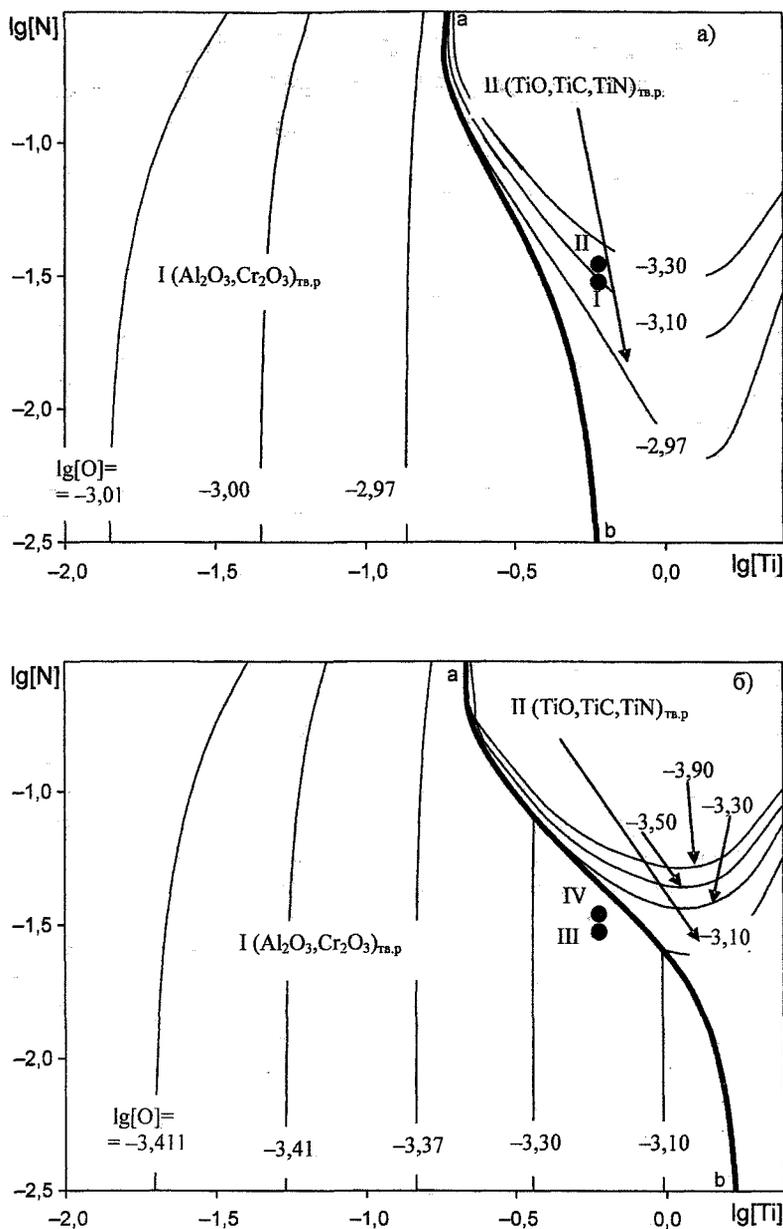


Рис. 1. Фазовые равновесия при  $T=1823$  К в жидком металле системы Fe-Ti-Al-0,5% Si-18% Cr-1% Mn-0,08% C-N-O а) [Al]=0,01 мас.%; б) [Al]=0,05 мас.%

Составы исследуемого металла

№	Химический состав металла, мас. %						
	[N]	[Al]	[Ti]	[Si]	[Cr]	[Mn]	[C]
I	0,030	0,01	0,60	0,50	18,00	1,00	0,08
II	0,035	0,01					
III	0,030	0,05					
IV	0,035	0,05					

При снижении температуры растворимость кислорода, углерода и азота в жидком металле падает, что приводит к образованию неметаллических включений. Распределение элементов при протекании этого процесса можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}^0}{100} \cdot m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}}{100} \cdot m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{y_3 \cdot A_3}{M_{\text{вкл}}} \cdot m_{\text{вкл}}, \quad (14)$$

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

$$\frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}^0}{100} m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{[\text{Э}]_{\text{ТВ}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{ТВ}} + \frac{y_3 A_3}{M_{\text{вкл}}} m_{\text{вкл}}, \quad (15)$$

где  $[\text{Э}]_{\text{ТВ}}$  - содержание элемента в твердом металле, мас. %;  $m_{\text{ТВ}}^{\text{мет}}$  - 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 08X18T1 (состав I) представлены на рис. 2.

При охлаждении металла данного состава, согласно результатам расчета, происходит выделение в качестве равновесных металлу фаз оксикарбонитридов титана, исходный состав которых (в мол. долях):

$$x_{\text{TiO}}=0,503; \quad x_{\text{TiC}}=0,004; \quad x_{\text{TiN}}=0,493.$$

Видно, что доля карбида титана во включениях мала. Поэтому можно считать, что равновесными неметаллическими фазами при охлаждении металла являются оксинитриды титана. В связи с этим при охлаждении 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 содержание растворенного в жидком металле кислорода, согласно результатам расчета, снижается до нуля и в равновесии с металлом находится практически чистый нитрид титана. Сама кристаллизация металла сопровождается выделением в качестве равновесных неметаллических включений карбонитридов титана, в которых доля карбида титана постепенно возрастает. При этом концентрации титана и угле-

рода в жидкой части металла увеличиваются (участки  $bd$  и  $b'd'$  соответственно), а концентрация азота падает (участок  $b''d''$ , рис. 2). В точке  $d''$  концентрация азота снижается до нуля и при дальнейшем затвердевании металла, согласно результатам расчета, происходит выделение чистого карбида титана (участок  $de$ ).

На рис. 3 показано изменение концентрации титана в жидком металле и массы включений при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 (состав I). Видно, что масса образующихся в жидком металле при охлаждении оксинитридов титана невелика (участок  $a'b'$ ).

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  $d'e'$ ).

На рис. 4 показано изменение состава оксикарбонитридов титана при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 (состав I). Видно, что образующиеся при  $T=1823$  К фазы являются оксинитридами титана (участок  $ab$ ). Далее, по мере приближения к температуре ликвидус, содержание TiO во включениях резко снижается до нуля. При кристаллизации металла азот во включениях постепенно замещается углеродом вплоть до чистого карбида титана (участок  $be$ ).

Расчеты показали, что увеличение концентрации азота в металле приводит к увеличению доли TiN в образующихся при охлаждении металла включениях. Кроме того, при росте содержания азота в жидком металле увеличивается масса образующихся включений как при охлаждении, так и при кристаллизации металла.

Увеличение концентрации алюминия в исходном металле при охлаждении сначала выделяется в качестве равновесных металлу фаз корунд (линия  $a'm$ , рис. 6а), что, в свою очередь, приводит к снижению массы образующихся при охлаждении оксинитридов титана.

#### Выводы

В работе выполнен термодинамический анализ процессов образования включений в жидком металле при охлаждении и кристаллизации коррозионностойкой стали 08X18T1.

Результаты расчетов показали, что при концентрации  $[Al]=0,01$  мас. % и  $[N]=0,03$  мас. % в исходном металле, охлаждение металла сопровождается выделением оксинитридов титана в качестве равновесных неметаллических включений. При повышении концентрации алюминия до 0,05 мас. % при охлаждении металла сначала выделяются включения корунда, а при дальнейшем охлаждении происходит выделение оксикарбонитридов титана. Увеличение содержания азота (до 0,035 мас. %) в исходном металлическом расплаве качественно

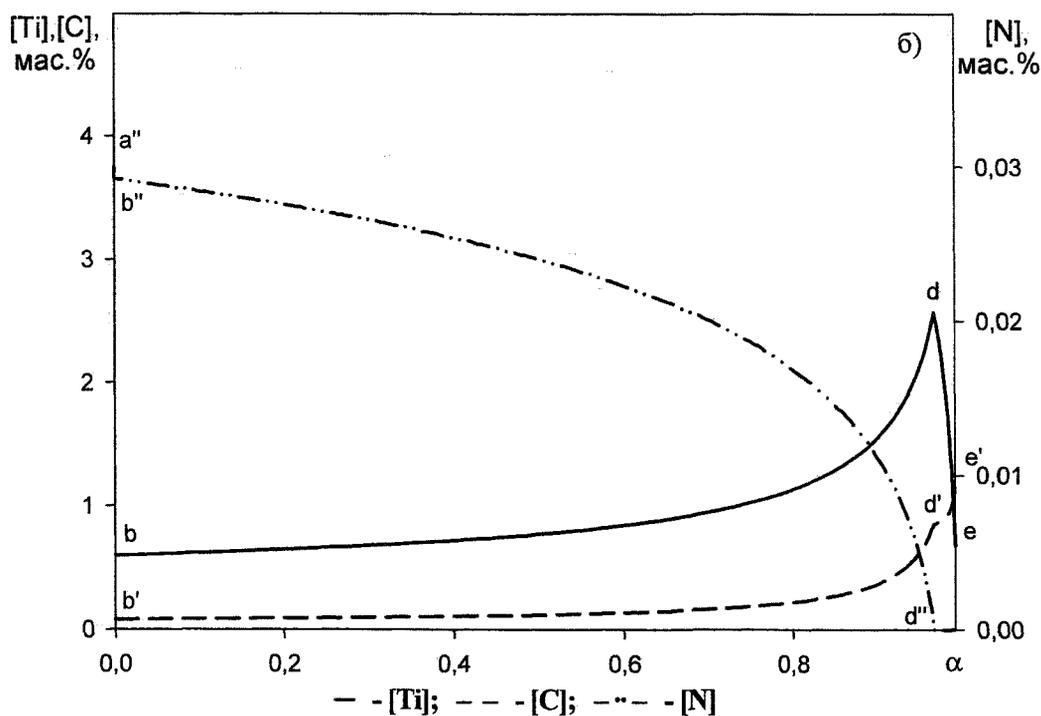
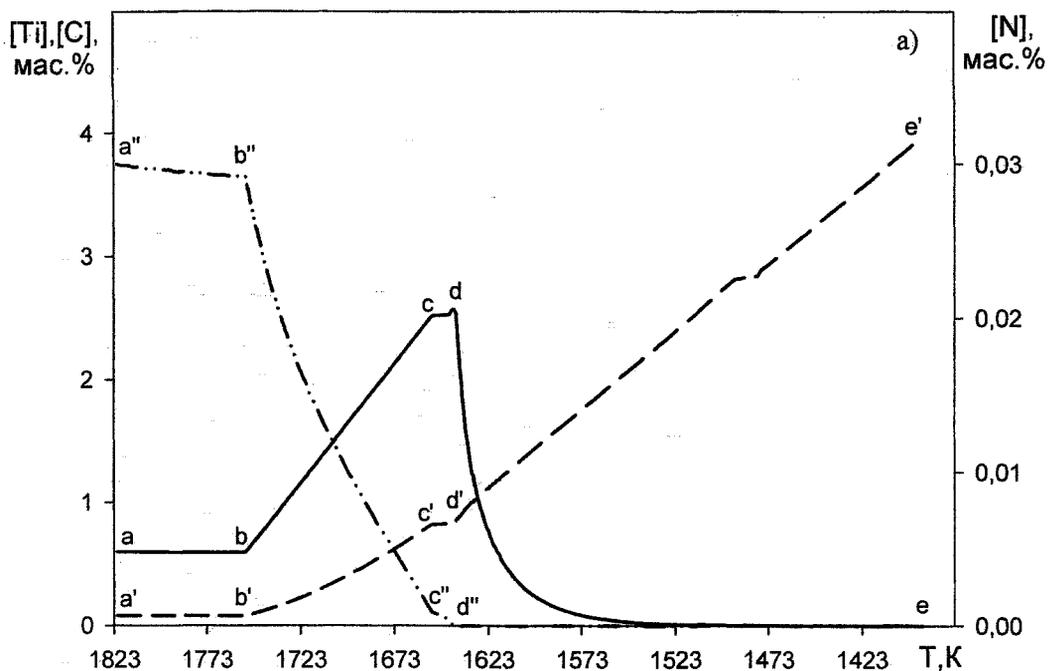


Рис. 2. Изменение концентраций титана, углерода и азота в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 в зависимости от температуры (а) и доли твердой фазы (б) (состав I)

не меняет тип включений, образующихся при охлаждении металла, однако приводит к более интенсивному их выделению, даже при высоком содержании алюминия.

Кристаллизационные включения, согласно результатам расчета, представляют собой карбонитриды и карбиды титана.

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.

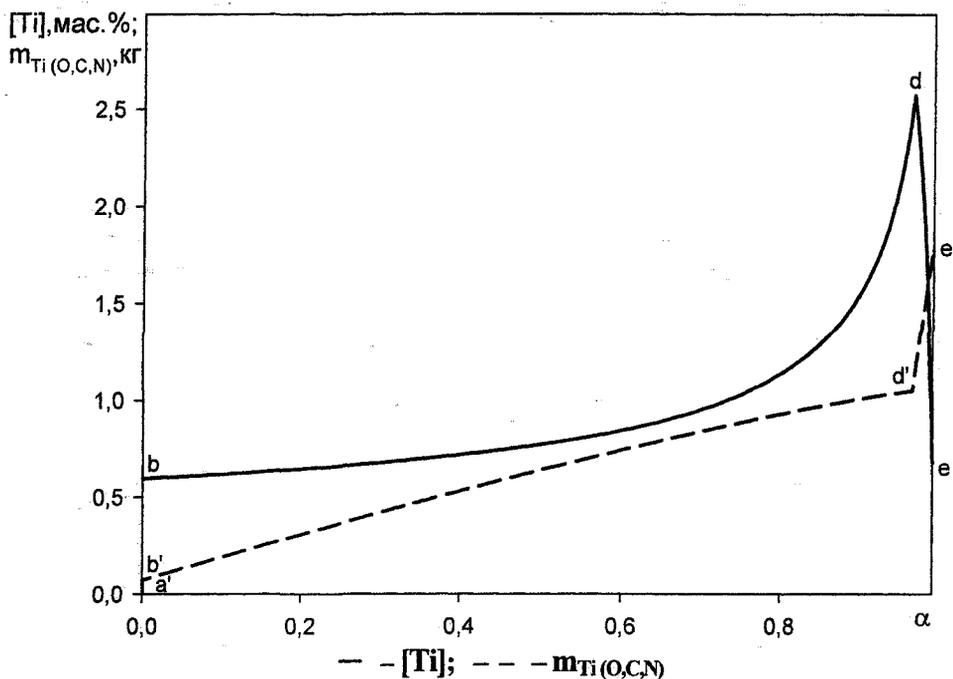


Рис. 3. Изменение концентрации титана в жидком металле и массы включений при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 в зависимости от доли твердой фазы (состав I)

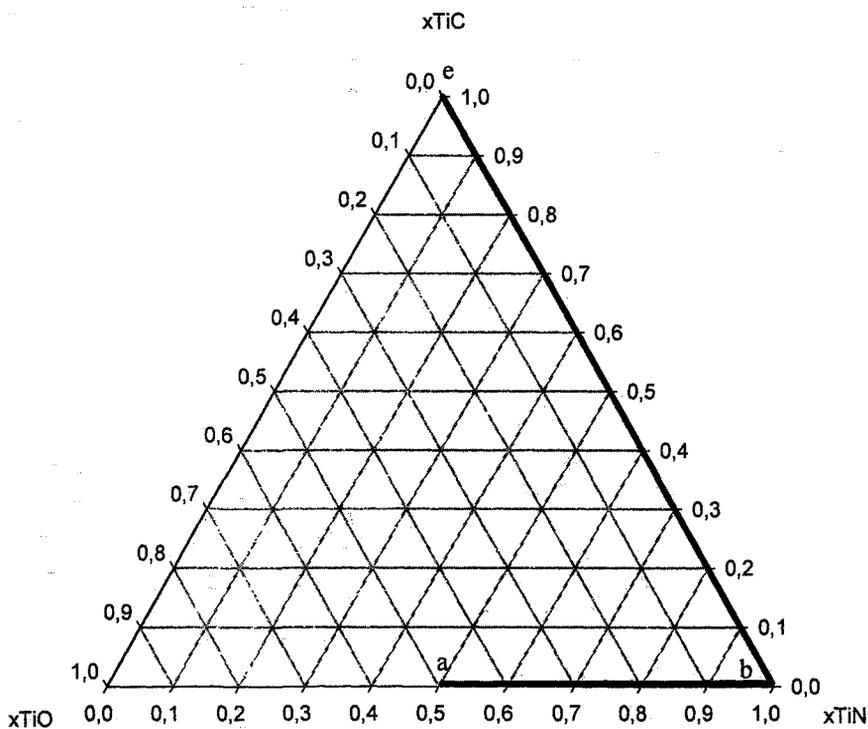


Рис. 4. Изменение состава оксикарбонитридов титана в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 (состав I)

#### Литература

1. Охримович Б.П., Гуревич Ю.Г., Петров А.К. Дефекты слитков легированных сталей и выбор оптимальных условий разливки. - Челябинск: Южно-Уральское кн. изд., 1966. - 96 с.

2. Распределение титана между фазами при внепечном легировании коррозионностойкой стали/ Н.М. Танклевская, Г.Г Михайлов, Е.М. Вильгельм и др.// Известия вузов. Черная металлургия. -1990. -№6.-С. 3-6.