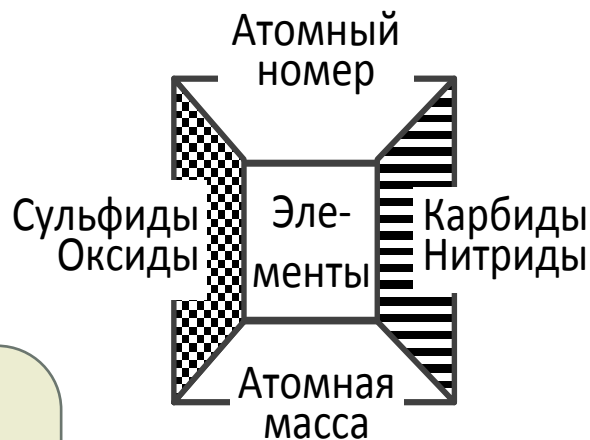


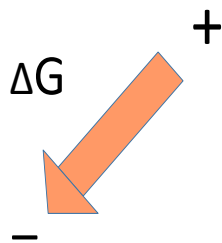
Особенности микролегирующих элементов

Выбор микролегирующих элементов

Микролегирующие элементы в периодической системе Д.И. Менделеева



потенциал свободной энергии, необходимый для формирования нитридов и карбидов



Период	Группа		
	IV	V	VI
4	22	23	24
	Ti	V	Cr
5	40	41	42
	Zr	Nb	Mo
6	72	73	74
	Hf	Ta	W
	47,90	50,94	52,00
	91,22	92,91	95,94
	178,49	180,95	183,85

Часть периодической системы и склонность элементов к образованию различных химических соединений

Свойства микролегирующих элементов

Ряд карбидообразующих элементов

- по убывающему сродству к углероду и устойчивости карбидов:

Hf, Zr, Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, Cr, Mn, Fe

Атомные радиусы элементов

Элемент	Атомный радиус, нм	Разница с атомом Fe, %
Ti	0,147	+14,8
V	0,136	+6,2
Cr	0,128	≈ 0
Zr	0,160	+25,0 *
Nb	0,148	+15,6
Mo	0,140	+9,4
Hf	0,168	+31,3 *
Ta	0,148	+15,6
W	0,141	+10,2

* Разница больше чем 20 %.

Вывод: практическое применение в качестве микролегирующих карбидо- и нитридообразующих элементов в стали могут иметь только **Ti, Nb и V** (а также сильный нитридообразующий Al, очень редко Zr, иногда Mo)

Свойства элементов IV - VI групп

- способность формировать нитриды и карбиды (склонность к образованию нитридов выше)
- элементы IV группы имеют также высокое сродство к кислороду и сере
- элементы IV-V имеют ГЦК-решетку карбидов в отличие от ГП-решетки карбидов элементов VI группы, которая хуже сопрягается с кубической решеткой матрицы.

Недостаток Zr и Hf – большая разница атомных радиусов с атомами железа и, следовательно, низкая растворимость в железе, недостаточная для управления процессами выделения частиц.

Недостаток Ta – малая распространенность и высокая стоимость.

Растворение карбидов и нитридов в аустените

Растворение карбидов и нитридов в аустените

Растворение карбидных и нитридных фаз играет большую роль. Для того, чтобы сформировались частицы, которые могут эффективно воздействовать на микроструктуру стали в процессе горячей пластической деформации или термической обработки, микролегирующий элемент должен быть первоначально переведен в твердый раствор. Растворимость элемента в аустените связана с разностью размеров его атома и атома железа (таблица на слайде 4). Из сильных карбонитридообразующих элементов цирконий и гафний вследствие большой разницы атомных радиусов с железом практически нерастворимы в нем и, следовательно, не представляют в рассматриваемом случае практического значения.

Растворение карбидных и нитридных фаз определяет многие **характеристики** стали:

- устойчивость переохлажденного аустенита,
- прокаливаемость,
- закаливаемость,
- разупрочнение при отпуске,
- дисперсионное упрочнение и др.

Растворение карбидов и нитридов в аустените

Растворение осуществляется путем **перехода атомов** из нестабильной фазы (карбид или нитрид) в стабильную при данной температуре фазу – в твердый раствор (аустенит).

Термодинамические условия равновесия карбидных и нитридных фаз в твердом растворе позволяют определить равновесные концентрации элементов в твердом растворе, т.е. **растворимость** при данной температуре:

$$\ln N_{Me} N_X^n = (\Delta G_{MeX_n} / RT) - \ln \gamma_{Me} \gamma_X^n,$$

где N_{Me} и N_X – мольная концентрация легирующего элемента Me и углерода (азота) X ;

ΔG_{MeX_n} – свободная энергия образования соединения;

γ – коэффициент термодинамической активности Me и X .

Уравнение растворимости для низколегированной стали можно представить в виде :

$$\lg L(MeX_n) = \lg[\%Me][\%X]^n = -(Q/T) + C$$

где $L(MeX_n)$ – произведение растворимости или константа равновесия соединения MeX_n ;

$[\%Me]$, $[\%X]$ – содержание Me и X в аустените, % (по массе);

Q , C – эмпирические константы, характеризующие карбид (нитрид) и сталь

Условия образования и растворения карбидов и нитридов в аустените

1) При равновесии избыточной фазы с твердым раствором произведение концентраций компонентов равно произведению растворимости:

$$[Me][X]^n=L(MeX_n),$$

2) Если произведение концентраций растворенных компонентов Me и X в стали удовлетворяет условию:

$$[Me][X]^n<L(MeX_n),$$

то образование соединения при данной температуре невозможно. Если же в стали присутствует соединение MeX_n , то при данной температуре оно будет растворяться, пока произведение концентраций не достигнет $L(MeX_n)$.

3) Если произведение концентраций удовлетворяет условию:

$$[Me][X]^n>L(MeX_n),$$

будет происходить образование избыточной фазы MeX_n , что приведет к уменьшению концентраций компонентов Me и X в твердом растворе до достижения равновесия.

Таким образом, **произведение растворимости** характеризует способность перехода карбидов и нитридов в аустенит: чем выше произведение растворимостей, тем больше способность к переходу этих фаз в аустенит (т.е. больше растворимость).

Эмпирические уравнения растворимости некоторых карбидов и нитридов в аустените низкоуглеродистой стали (0,1%С)

Фаза	Произведение растворимости	Логарифм произведения растворимости
$\text{VC}_{0,75}$	$[\%V][\%C]^{0,75}$	$-7600/T + 5,76$
VN	$[\%V][\%N]$	$-8330/T + 3,40$
$\text{NbC}_{0,87}$	$[\%Nb][\%C]^{0,87}$	$-7700/T + 3,18$
NbN	$[\%Nb][\%N]$	$-10230/T + 4,04$
TiC	$[\%Ti][\%C]$	$-10475/T + 5,33$
TiN	$[\%Ti][\%N]$	$-15660/T + 4,25$
AlN	$[\%Al][\%N]$	$-7300/T + 1,50$

Растворение карбидов и нитридов в аустените

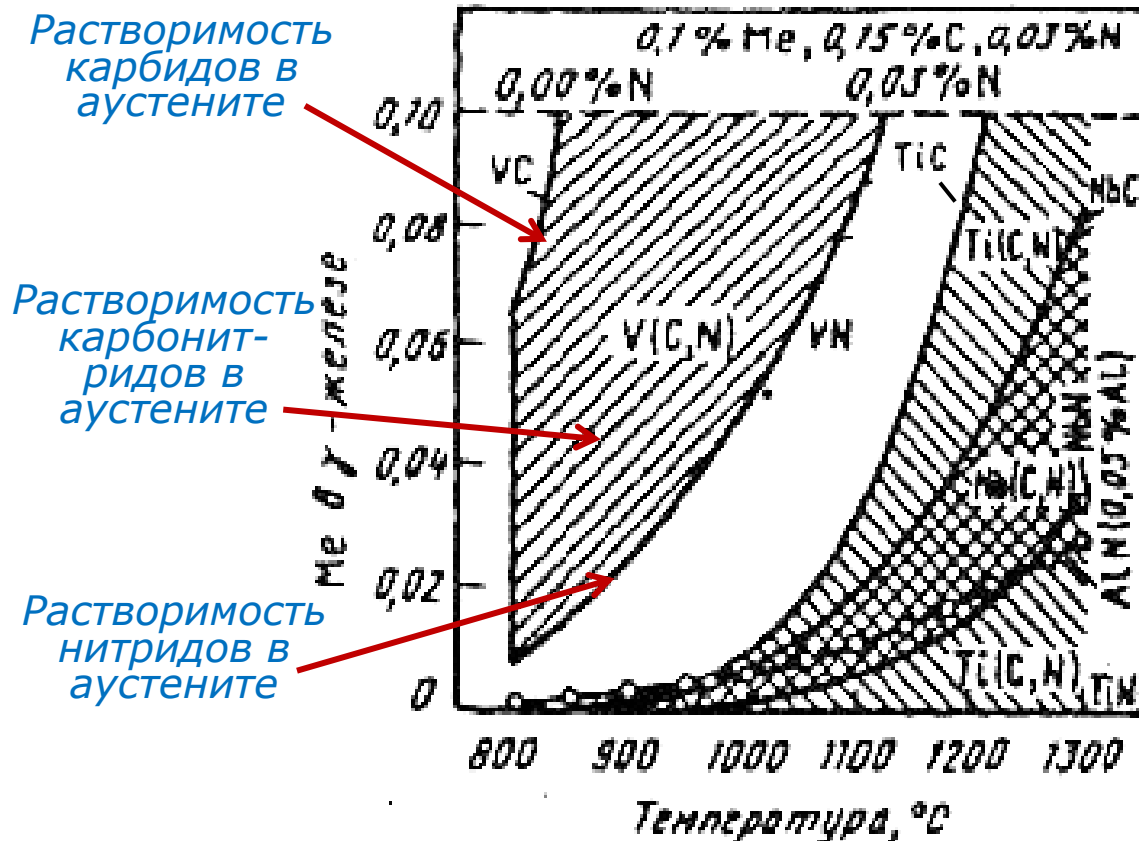
По эмпирическим константам можно ориентировочно рассчитать температуры растворения карбидов и нитридов для определенных содержаний карбидообразующих элементов.

Однако эта температура зависит не только от природы данной фазы, но и от химического состава стали. При этом карбидообразующие элементы, уже находящиеся в твердом растворе (аустените), уменьшают коэффициент термодинамической активности углерода и азота, что увеличивает произведение растворимости, т.е. способствует переходу этих фаз в аустенит.

Марганец и хром, карбиды которых растворяются в аустените при более низкой температуре, чем карбиды ванадия, будут увеличивать его растворимость. А титан – не будет, т.к. его карбиды перейдут в аустенит (растворятся) при более высокой температуре, чем карбид ванадия.

Растворимость карбидов и нитридов в аустените при разных температурах

(Сталь с 0,1 % С; 0,1 % Me; 0,03 % N)

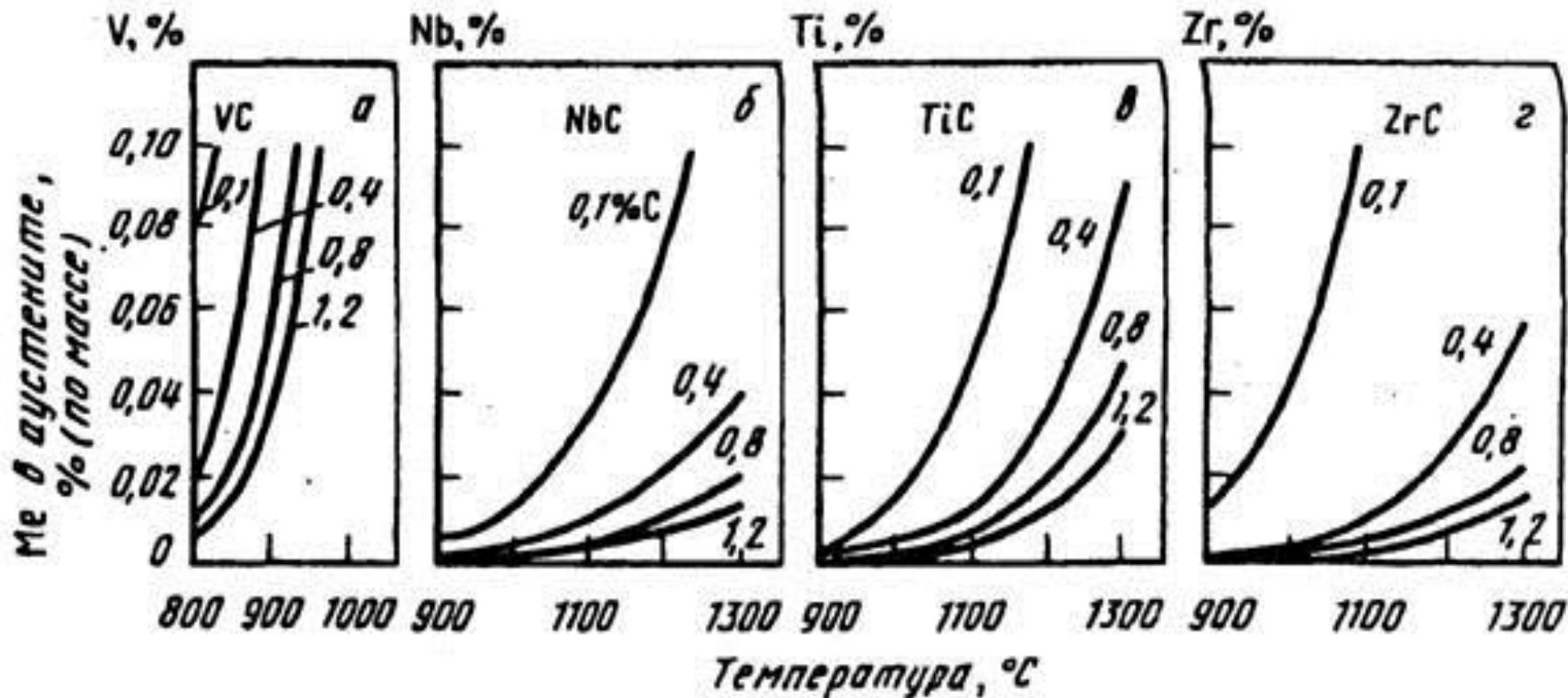


Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в аустените

- Растворимость карбидов и карбонитридов в аустените выше, чем нитридов.
- **Нитриды титана** практически не растворяются в аустените при всех температурах. Трудно растворимы в аустените **нитриды ниобия и алюминия**.
- При реальных температурах нагрева под закалку растворяются **карбонитриды ванадия**.
- **Карбиды и нитриды хрома** еще легче переходят в состав аустенита при более низких температурах, чем карбиды и нитриды ванадия.

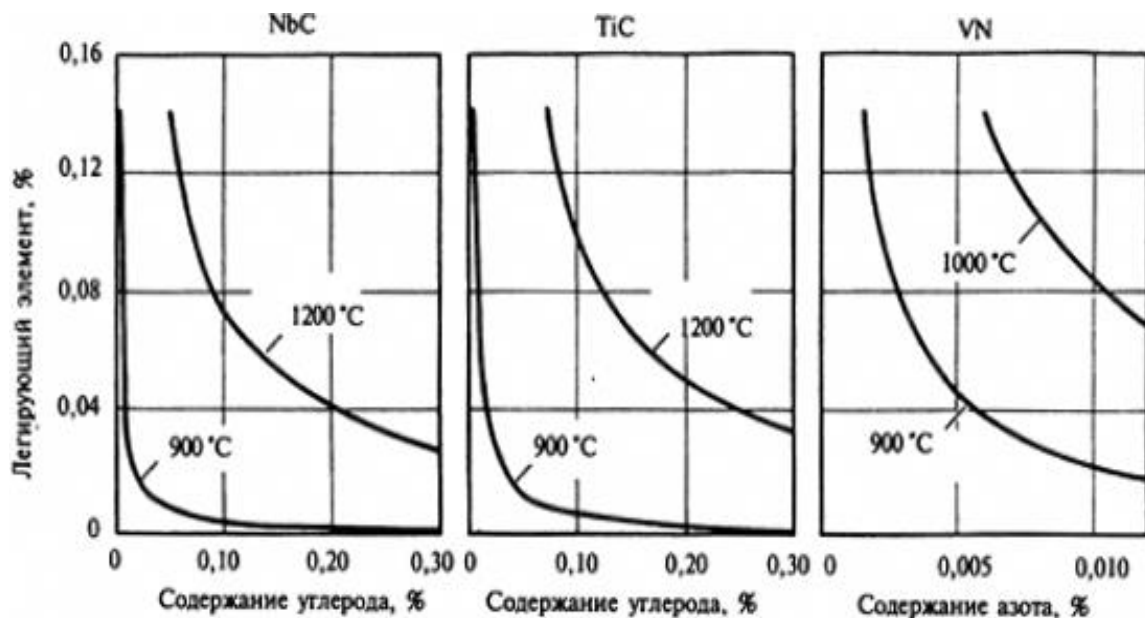
Влияние углерода на растворимость карбидов V, Nb, Ti и Zr в аустените

Растворимость карбидов ванадия в зависимости от содержания углерода (указано в % на кривых) в стали



Повышение температуры растворимости карбидов в аустените с увеличением содержания углерода обусловлено повышением активности углерода в аустените вследствие роста его концентрации в твердом растворе и увеличения коэффициента термодинамической активности.

Изотермы растворимости карбидов и нитридов NbC, TiC и VN в аустените



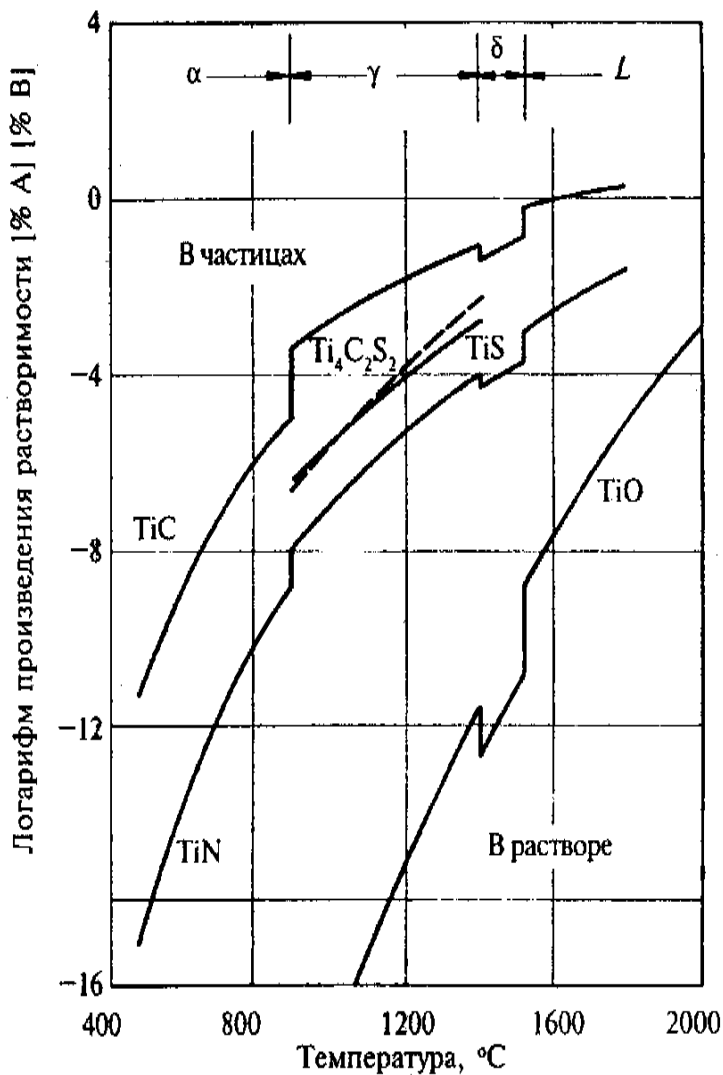
1. При 900 °С ниобий и титан находятся в виде частиц фазы NbC и TiC (Ti имеет только немного большую растворимость). Роль таких частиц заключается в закреплении границ аустенитных зерен, в результате чего после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения формируется мелкозернистая структура.

2. При 1200 °С может раствориться ~0,08 % Nb или ~0,11 % Ti. Такое исходное содержание микролегирующих элементов в твердом растворе аустенита представляет собой основу для проведения термомеханической обработки путем торможения рекристаллизации в процессе прокатки.

3. Любое количество ванадия будет полностью в твердом растворе даже при нагреве в нижнюю часть аустенитной области.

Растворимость карбидов и нитридов в аустените

Произведения растворимости



Формирование соединений титана

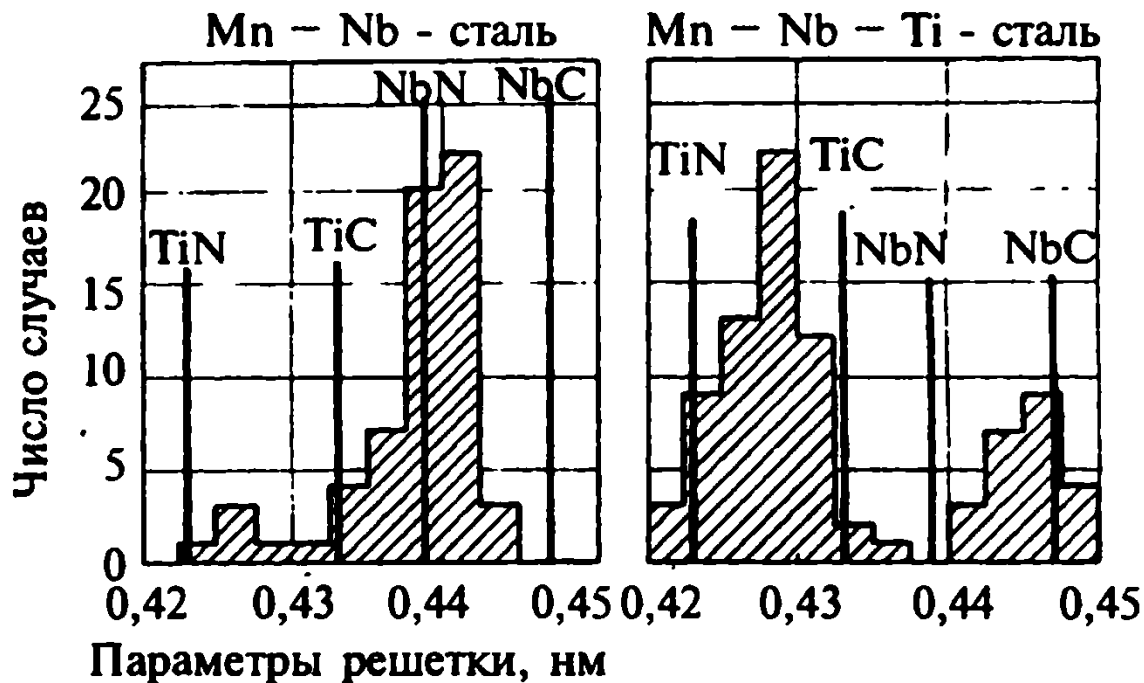
- 1) Оксид титана **TiO** формируется в жидком состоянии
- 2) Нитрид титана **TiN** (при низком содержании азота) формируется до или в процессе кристаллизации

При высоком содержании кислорода, азота и титана формируются крупные частицы, положительное влияние которых на свойства заключается в уменьшении количества кислорода и азота в твердом растворе (повышение вязкости).

При снижении содержания титана, кислорода и азота уменьшается температура образования **TiO** и **TiN**, формируются более мелкие частицы, которые могут влиять на измельчение аустенитных зерен (эффект используется при нагреве под прокатку и для измельчения зерна в зоне термического влияния при сварке).

- 3) После кристаллизации несвязанный в соединения титан может реагировать с серой с образованием сульфидов и карбосульфидов **TiS**, **Ti₄C₂S₂**.
- 4) В нижней части γ-области в процессе или после окончания γ→α превращения возможно формирование карбида титана **TiC**.

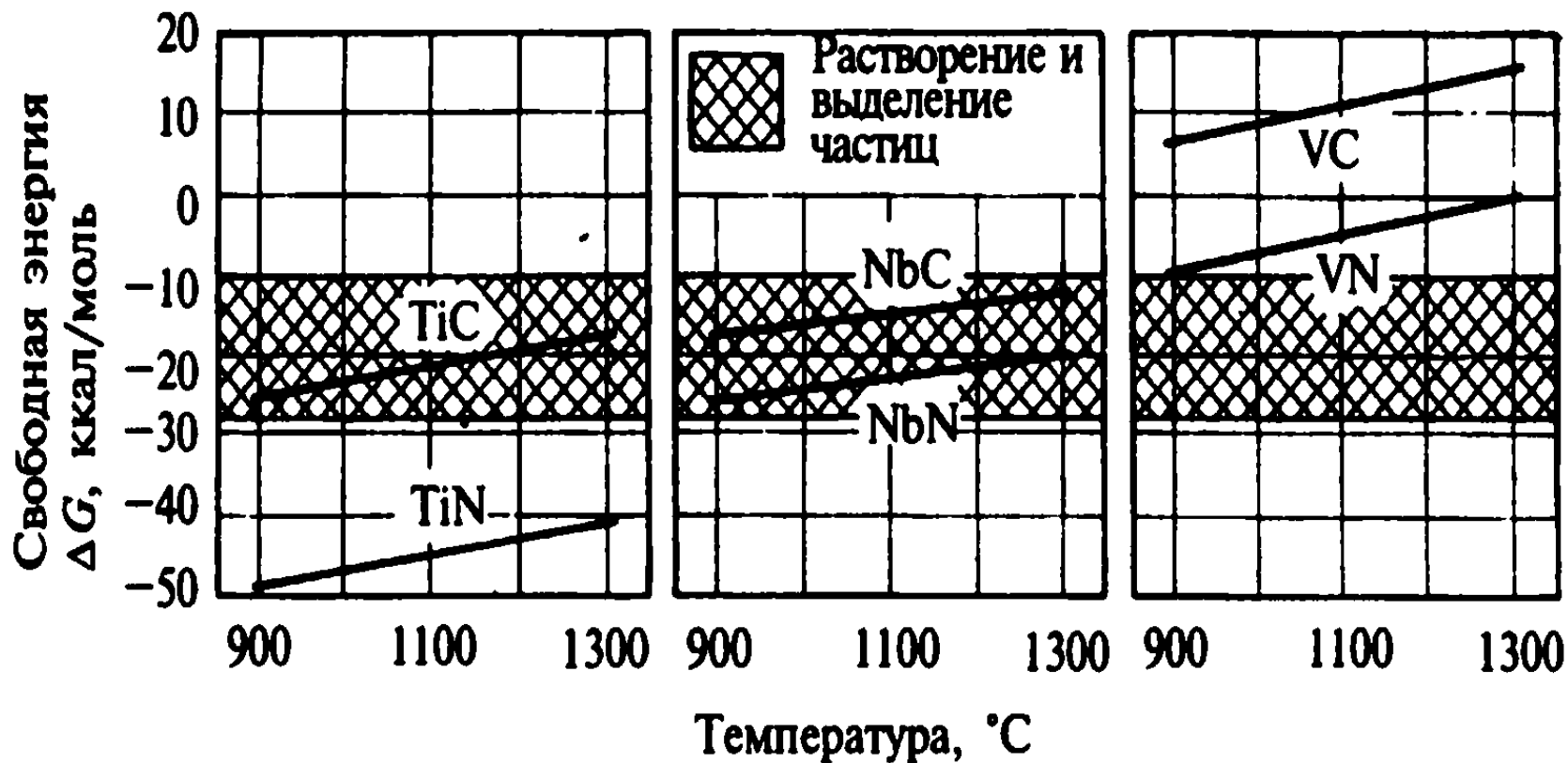
Влияние совместного микролегирования стали ниобием и титаном



Частотное распределение параметров решетки выделений в сталях в зависимости от содержания микролегирующих элементов

1. Малая добавка титана приводит к формированию нитрида титана TiN, обеспечивая образование почти чистого карбида ниобия NbC взамен карбонитрида Nb(C,N), типичного для стали без добавки титана.
2. NbC имеет большую растворимость по сравнению с Nb(C,N), поэтому требуемое количество ниобия может быть переведено в раствор при более низкой температуре нагрева.
3. При высокой температуре большее количество ниобия может быть переведено в твердый раствор для и использовано для задержки рекристаллизации.

Формирование карбидов и нитридов титана, ванадия, ниобия



Свободная энергия образования карбидов и нитридов титана, ниобия и ванадия в аустените

Возможности, достигаемые с помощью карбидов титана, ванадия, ниобия

1. Так как **нитрид титана** формируется при довольно высоких температурах, он практически не может быть растворен в аустените при нагреве. Эффект таких стабильных частиц заключается в контроле размера зерна при высоких температурах.
2. **Нитрид и карбид ванадия** полностью растворяются в аустените и поэтому не оказывают практически никакого влияния на размер зерна аустенита при высокотемпературном нагреве. Эти фазы выделяются только в процессе или после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Частицы, сформировавшиеся при такой низкой температуре, имеют очень малые размеры и дают вклад в упрочнение стали по механизму дисперсионного твердения.
3. Произведения растворимости **карбидов титана и ниобия**, а также **карбида ниобия** занимают промежуточное положение, что свидетельствует о возможности указанных соединений растворяться в верхней части аустенитной области и выделяться при низких температурах, что может приводить как к измельчению зерна, так и к дисперсионному твердению.