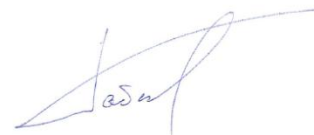


На правах рукописи



**Табачков Ярослав Иванович**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ УГЛЕРОДИСТЫХ  
СТАЛЕЙ ПО АЗОТСОДЕРЖАЩИМ ФАЗАМ И КОРРЕКТИРОВКА  
ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ**

Специальность 05.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

**Григорович Константин Всеволодович**

Член-корр. РАН, доктор технических наук,  
профессор, заведующий лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

**Свяжин Анатолий Григорьевич**

Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС»

**Ригина Людмила Георгиевна**

Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Защита диссертации состоится «25» мая 2017 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.060.03 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119993, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и на сайте ИМЕТ РАН [www.imet.ac.ru](http://www.imet.ac.ru). Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН [www.imet.ac.ru](http://www.imet.ac.ru) и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «    »

2017 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета:

к.т.н.

**Ветчинкина Татьяна Николаевна**

## **Введение**

### **Актуальность темы диссертационной работы**

В связи с повышением требований к качеству поставляемого металла необходимо развитие существующих аналитических методов контроля форм присутствия газообразующих примесей в стали, таких как кислород, азот и водород.

Влияние азота на свойства стали можно рассматривать с различных позиций. Азот может применяться как легирующий элемент – заменитель более дорогих и дефицитных материалов, например, никеля в аустенитных сталях. Азот также может оказывать негативное влияние на качество стали: снижать пластичность стали или приводить, к образованию контактно-усталостных дефектов, зарождающихся на недеформируемых нитридах титана. Как показано в ряде работ, выполненных специалистами ОАО «ВНИИЖТ», ИМЕТ РАН и ОАО УИМ эксплуатационная стойкость рельсов в пути в значительной степени зависит от чистоты стали по неметаллическим включениям. Причиной образования контактно-усталостных дефектов, как правило, служат крупные оксидные и нитридные недеформируемые неметаллические включения.

Поэтому актуальной задачей является определение критериев чистоты транспортного металла по недеформируемым неметаллическим включениям, проведение корректировки технологии и повышение эксплуатационной стойкости рельсов, получаемых из этой стали.

В настоящее время не существует методов, которые позволили бы количественно быстро и с высокой точностью, оценить формы существования азота в стали. Для прогноза фазового состава нитридных включений может применяться термодинамический анализ, однако, его результаты не всегда можно считать надежными. Для получения аналитической информации о фазовом составе нитридов применяется оптическая и электронная микроскопия, методы рентгеновской дифракции, химический анализ и сочетание этих методов. Все методы эти отличаются чувствительностью и точностью определения и у каждого из них есть свои ограничения в применении. Так, например, разрешение оптического микроскопа достаточно ограничено, анализ нанометровых включений методами дифракции также затруднителен, кроме того, некоторые карбиды и нитриды имеют аналогичные рефлексы. Существующие методы определения растворенного в металле азота, такие как высокотемпературная водородная экстракция, электрохимическое разложение и т.д., достаточно трудоемки и требуют большого количества времени для анализа. Поэтому поиск новых и развитие существующих методов определения содержания растворенного и связанного азота в стали, в настоящее время, является актуальным направлением.

Перспективным является метод высокотемпературной экстракции в потоке несущего газа в графитовом тигле. Метод заключается в линейном нагреве образца в графитовом тигле с заданной скоростью нагрева в потоке газа-носителя, с получением кривой газовыделения (эвалограммы) кислорода и азота, и их последующей расшифровкой. Данный метод широко применяется для оценки оксидов в металлах. Однако, в случае с азотом, возникает задача правильной интерпретации полученных эвалограмм.

Настоящая работа, направлена на развитие физико-химических основ метода высокотемпературной экстракции азота в несущем газе, разработку методик контроля чистоты углеродистых сталей по формам присутствия азота, определение критериев чистоты рельсовой стали по недеформируемым неметаллическим включениям анализ и совершенствование технологии производства рельсовой стали с целью повышения эксплуатационной стойкости рельсов.

### **Цель работы**

Целью данной работы являлось развитие физико-химических основ метода высокотемпературной экстракции в несущем газе и разработка методик количественного определения форм присутствия азота в сталях, разработка критериев чистоты рельсового металла по недеформируемым включениям и оптимизация технологии выплавки рельсовой и арматурной сталей. Основные задачи, на решение которых была направлена данная работа:

1. Термодинамический анализ и экспериментальное исследование процессов диссоциации нитридов титана и алюминия в насыщенном углеродом расплаве в сплавах на основе железа. Разработка методики идентификации нитридов в насыщенных углеродом расплавов железа при фракционном газовом анализе сталей.

2. Разработка методик количественного определения растворенного и связанного азота в стали методом высокотемпературной экстракции в несущем газе в модельных сплавах и углеродистых сталях.

3. Изучение влияния нитридов на эксплуатационную стойкость рельсов на основе исследований образцов рельсовых сталей прошедших испытания на экспериментальном кольце ВНИИЖТ. Определение критериев чистоты рельсовой стали по недеформируемым неметаллическим включениям.

4. Анализ технологии выплавки рельсовой стали и разработка рекомендаций по снижению количества включений нитрида титана.

5. Разработка методики количественного определения растворенного азота и изучение влияния микролегирования на механические свойства арматурной стали.

## **Методы исследования**

Для разработки экспресс-методики определения свободного азота и анализа нитридных включений был использован газоанализатор кислорода и азота ТС-600 фирмы Leco. Для подтверждения правильности получаемых данных с помощью разработанной методики был применен метод высокотемпературной водородной экстракции. Для проведения высокотемпературной водородной экстракции и определения растворенного азота в стали был спроектирован и собран оригинальный газоанализатор на основе трубчатой печи FRH-70/250/1100 фирмы Linn High Therm и спектрофотометра Эксперт-003 фирмы Эконикс. Для определения нитридных включений были использованы Оже-спектрометр JAMP-9500 фирмы Jeol и оптический микроскоп Olympus PME-3, оснащенный цифровой видеокамерой и системой анализа изображения IA-3001 (Leco). Химический анализ металла проводили на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда Leco GDS-850A. Термодинамические расчеты проводили с помощью программного обеспечения Thermocalc, для обработки кривых газовой выделенности и количественного анализа нитридных включений применяли программу OxSep с использованием разработанной методики расчета температур начала диссоциации нитридов.

## **Научная новизна**

1. Разработаны физико-химические основы метода высокотемпературной экстракции азота в несущем газе. Впервые, экспериментально и теоретически определены зависимости характеристических температур диссоциации нитридов в насыщенном углеродом расплаве от содержания нитридообразующего элемента.

2. На примере анализа модельных сплавов проведены исследования основных параметров и механизма процесса диссоциации нитридных неметаллических включений при ФГА. Сформулированы основные физико-химические принципы анализа и процесса идентификации нитридных включений.

3. Экспериментально показано, что кинетика диссоциации нитридных включений в насыщенном углеродом расплаве не зависит от типа нитрида, концентрации нитридообразующего элемента и количества нитридов. Выявлены критерии идентификации нитридов алюминия и титана в углеродистых сталях. Достоверность полученных результатов подтверждена исследованиями модельных сплавов и промышленных образцов.

4. Разработана оригинальная экспресс-методика и программное обеспечение для определения связанного в нитриды азота в углеродистых сталях. На основе анализа влияния

нитридов на эксплуатационную стойкость рельсов, определены критерии чистоты рельсовой стали по недеформируемым неметаллическим включениям.

5. Разработана оригинальная экспресс-методика для определения растворенного и связанного азота в углеродистых сталях. Показано, что микролегирование арматурной стали позволяет снизить степень деформационного старения стали за счет снижения доли растворенного азота в металле.

### **Практическая значимость работы**

На основе проведенного сравнительного анализа металлургического качества рельсов опытных партий, показавших различную эксплуатационную стойкость при испытаниях на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ» разработаны критерии контроля чистоты рельсовых сталей по нитридным недеформируемым неметаллическим включениям. Доказана возможность применения метода высокотемпературной экстракции в несущем газе для контроля загрязнения недеформируемыми включениями нитрида титана в рельсовой стали. Показано отрицательное влияние нитридов титана на эксплуатационную стойкость рельсов. Предложено методом ФГА оценивать вероятность отказа рельсов в пути по количеству кислорода и азота, связанных в недеформируемые включения. Даны рекомендации по снижению содержания нитридов титана в рельсовой стали в условиях ОАО «Евраз – НТМК».

Результаты работы использованы при проведении промышленных испытаний кордовой и арматурной катанки микролегированной различными элементами в условиях предприятия ОАО «Белорусский металлургический завод». Разработанная экспресс-методика определения содержания растворенного азота в углеродистых сталях будет применена в условиях АО «ОЭМК» для оптимизации технологии выплавки арматурной стали, что подтверждено справкой об использовании результатов работы.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены на: XI и XIII Конференции молодых сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва 2014, 2016); Конференции с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (г. Краснодар 2014); «Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» (г. Екатеринбург 2016).

### **Публикации**

Материалы диссертации отражены в 6-ти печатных работах, 3 из них опубликованы в журналах рецензируемых ВАК.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержит 109 страницы печатного текста, 44 рисунка и 14 таблиц. Список литературы включает 133 источника.

## Основное содержание работы

### Глава 1

В главе представлен аналитический обзор литературных данных посвященных влиянию азота на эксплуатационные свойства стали и существующим методам определения свободного и связанного азота. В зависимости от того, в каком виде находится азот в стали – в составе твердого раствора, как примесь внедрения или в виде различных азотсодержащих фаз, его влияние на свойства будет различаться. При одном и том же содержании азота в металле его влияние на свойства будет зависеть от соотношения азотсодержащих фаз и их размерных распределений. В растворенном виде азот может существенно снижать пластичность и ударную вязкость стали. В рельсовой стали возможно возникновение контактно-усталостных дефектов, зарождающихся на крупных недеформируемых нитридах титана (*Ларин Т.В. Исследование механизма износа, усталостного выкрашивания, образования выщербин и наволакивания на поверхности катания цельнокатаных колес // Труды ВНИИЖТа, No. 581, 1977. С. 51-68*).

В работе проведен обзор существующих методов определения свободного азота в сталях: метод высокотемпературной водородной экстракции, электрохимического осаждения, метод термо-ЭДС, метод внутреннего трения и т.д. Показано, что рассмотренные методы достаточно трудоемки и получаемые результаты не всегда являются достоверными, в связи с чем, их применение в заводских условиях невозможно, а в лабораторных – сильно ограничено. Наиболее точным и надежным, из существующих методов, является метод высокотемпературной водородной экстракции. Его применение позволяет получать воспроизводимые данные, однако время, требуемое для одного определения, составляет более двух часов.

Для анализа нитридов в стали применяются методы оптической и электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом и дифракцией электронов, химическое и электрохимическое осаждение с последующим анализом осадков методами микроанализа. Перечисленные методы не достаточно точны и имеют свои ограничения в применении. Например, разрешение оптического микроскопа не позволяет определять мелкодисперсные неметаллические включения (менее 2 мкм). Анализ нанометровых включений методами дифракции также затруднителен, кроме того, некоторые карбиды и нитриды имеют схожие дифракционные спектры. При проведении химического разложения возможны потери мелких нитридов в процессе растворения пробы и фильтрации осадка. Только применение комплекса аналитических методов позволяет получить картину о фазовом составе азотсодержащих соединений в металле. В связи с чем, поиск новых и развитие



существующих методов, позволяющих достаточно точно и быстро определить фазовый состав нитридов в стали является актуальным в настоящее время.

Показано, что одним из наиболее перспективных методов определения форм присутствия азота в сталях является метод высокотемпературной экстракции в потоке несущего газа. Развитием метода является разработка физико-химических основ метода высокотемпературной экстракции азота в несущем газе, разработка методик контроля чистоты углеродистых сталей по формам присутствия азота, для применения в качестве инструмента контроля качества сталей с целью повышения их эксплуатационных свойств.

## Глава 2

В данной главе, на примере анализа предварительно выплавленных модельных сплавов и образцов промышленных рельсовых сталей проведены исследования основных параметров, и механизма процессов диссоциации нитридных неметаллических включений при высокотемпературной экстракции в потоке несущего газа. Сформулированы основные физико-химические принципы анализа и процесса идентификации нитридных включений.

Показана применимость метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле в токе несущего газа для фракционного определения азота, связанного в нитриды. На рисунке 1 представлен пример кривой газовой выделения азота из образца рельсовой стали производства ОАО «НТМК» в процессе высокотемпературной экстракции в несущем газе на газоанализаторе ТС-600 Лесо. Разделение кривой газовой выделения азота на пики было произведено с помощью модернизированной программы OxSep. Площадь под каждым пиком определяет количество азота в составе азотсодержащих соединений определенного типа. Каждый пик под кривой характеризуется температурой начала ( $T_b$ ) диссоциации и температурой максимума ( $T_m$ ).

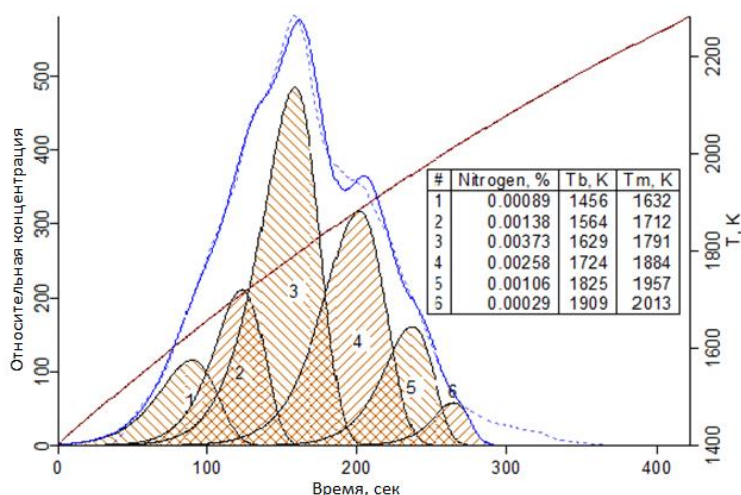


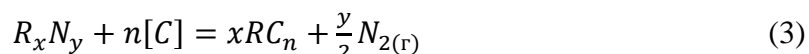
Рис. 1. Кривая газовой выделения азота в рельсовой стали

Процесс диссоциации нитридов в условиях насыщенного углеродом расплава может протекать по двум механизмам: без участия углерода – реакция (1) и с участием углерода (если  $R$  – карбидообразующий элемент) – реакция (3):



$$K_p = \frac{p_{N_2}^{y/2} a_R}{a_{R_xN_y}}$$

$$\Delta G_{R_xN_y} = \Delta G_{R_xN_y}^0 + RT \ln(a_{Ti}) + \frac{1}{2} RT \ln(P_{N_2}) \quad (2)$$



$$K_p = \frac{p_{N_2}^{y/2} a_{RC_n}^x}{a_C^n a_{R_xN_y}}$$

$$\Delta G_{R_xN_y+C} = \Delta G_{R_xN_y+C}^0 + \frac{1}{2} RT \ln(P_{N_2}) \quad (4)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции,  $a$  – активность компонента в расплаве,  $p_{N_2}$  – парциальное давление азота в системе. Значения активностей нитрида  $R_xN_y$ , карбида  $R_xC_y$  и углерода можно принять равными единице для насыщенного углеродом расплава.

Поскольку для реакции (1) свободные энергии образования чистых элементов равны нулю, то энергия Гиббса будет равна:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

Были проведены расчеты температур диссоциации  $T_b$  и  $T_m$  для TiN и AlN в насыщенном углеродом расплаве. Подставив в уравнение (5) значения констант равновесия уравнений (1) или (3) можно получить выражение для температуры начала диссоциации нитрида ( $T_b$ ) в аналитическом расплаве для случая образования раствора в железе (6) и для случая образования карбидов нитридообразующего элемента (7):

$$T_b = \frac{\Delta H_{R_xN_y}^0}{\Delta S_{R_xN_y}^0 - R \cdot \ln(a_R^{x \cdot y} \sqrt{p_{N_2}})} \quad (6)$$

$$T_b = \frac{\Delta H_{R_xN_y}^0}{\Delta S_{R_xN_y}^0 - R \cdot \ln(\sqrt{p_{N_2}})} \quad (7)$$

где  $a_R = \gamma_R \cdot X_R$  – активность компонента в аналитическом расплаве,  $\gamma_R$  – коэффициент активности элемента образующего нитрид в насыщенном углеродом расплаве, рассчитываемый по формуле:

$$\ln \gamma_R = \ln \gamma_R^0 + \varepsilon_R^C \cdot X_C^{\text{нас}} + \sum \varepsilon_R^j \cdot X_j \quad (8)$$

где  $\varepsilon_R^j$  – параметр взаимодействия элементов по Вагнеру,  $X_j$  – мольная доля элемента в расплаве,  $\gamma_R^0$  – коэффициент активности металла образующего нитрид в чистом железе (стандартное состояние – чистый компонент),  $X_C^{\text{нас}}$  – мольная доля углерода в насыщенном углеродом расплаве с учетом влияния элементов сплава:

$$X_C^{\text{нас}} = X_{C(Fe)}^{\text{нас(T)}} + \sum \omega_C^j \cdot X_j \quad (9)$$

где  $\omega_C^j$  – параметр взаимодействия углерода в насыщенном углеродом расплаве, учитывающий влияние элемента на предельную растворимость углерода в расплаве (параметр Шенка),  $X_{C(Fe)}^{\text{нас(T)}}$  – температурная зависимость растворимости углерода в железе.

Для отработки методики идентификации пиков принадлежащих нитридам титана и алюминия были выплавлены и исследованы модельные сплавы системы Fe-Al-Ti-N. Для выплавки использовали вакуумно-индукционную печь мощностью 20 кВт фирмы Leubold Heraeus. В качестве шихтовых материалов применялись: карбонильное железо, иодидный титан, алюминий марки А0. Химический состав выплавленных сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав модельных сплавов системы Fe-Al-Ti-N масс. %

№	С	Al	Ti	O	N
1	0,61	0,073	0,002	0,0025	0,025
2	0,63	0,8	0,0045	0,0024	0,011
3	0,43	0,46	0,007	0,002	0,015
4	0,88	0,19	0,011	0,0020	0,0057
5	1,3	0,002	0,018	0,002	0,010
6	1,2	0,002	0,022	0,002	0,017

Также в работе было оценено влияние типа нитрида и химического состава сплава на форму получаемых в процессе высокотемпературной экстракции пиков. Для этого были проанализированы образцы с различным химическим составом и чистый нитрид алюминия. На рисунке 2 представлены кривые газовыделения нитрида титана в образце состава рельсовой стали, чистого нитрида алюминия и нитрида алюминия в модельном сплаве.

Ввиду того, что площади пиков (концентрация азота в составе нитрида в образце) и их амплитуды различны для разных образцов, кривые были построены в безразмерных координатах. По оси абсцисс откладывали значение разности температуры и температуры максимума пика ( $t-t_{\max}$ ), тем самым точкой нуля считали точку максимума пика. По оси ординат – отношение интенсивности поступления азота в ячейку теплопроводности газоанализатора к максимуму интенсивности пика.

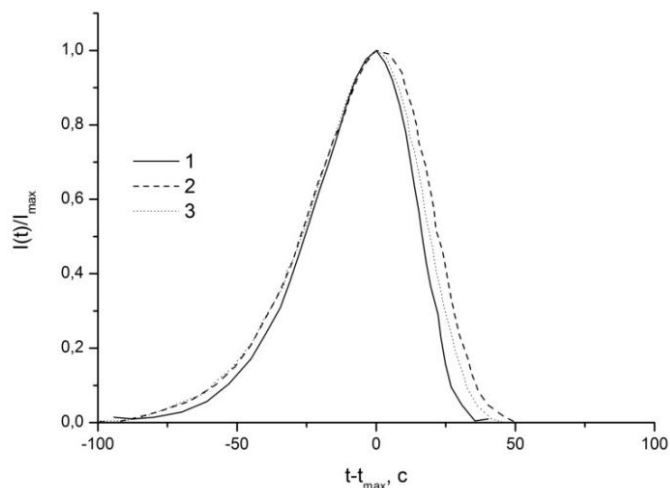


Рис. 2. Кривые диссоциации нитридов: 1 – чистый нитрид алюминия, 2 – нитрид титана в образце рельсовой стали, 3 – нитрид алюминия в образце модельного сплава №2 системы Fe-Al-Ti-N

Было установлено, что такие параметры, как химический состав нитрида, концентрация нитридообразующего элемента не оказывают влияние на форму пика. В аналитическом виде была экспериментально установлена связь разности характеристических температур  $\Delta T_m = (T_m - T_b)$  со скоростью нагрева:

$$\Delta T_m = \lambda^{-1} \ln \left( 1 + \frac{1 + \sqrt{1 + 4c}}{2c} \right) \quad (10)$$

$$c = k / (r \lambda)$$

где,  $\lambda$  – параметр равный  $305,7 \pm 9,78 \cdot 10^{-4}$ , определенный экспериментально,  
 $k$  – параметр равный  $13,083 \cdot 10^{-4}$ , определенный экспериментально,  
 $r$  – скорость нагрева образца при анализе, составляющая 2-6 К/сек.

Аналогичная зависимость для диссоциации оксидных включений получена ранее в работах (Красовский П.В., Григорович К.В., «Фракционный анализ включений  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в сплавах на основе железа методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя», Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2002, с. 17-24).

Выплавленные модельные сплавы были проанализированы с помощью метода высокотемпературной экстракции в несущем газе на анализаторе ТС-600 при линейном нагреве со скоростью нагрева 2 К/сек. Полученные кривые газовыделения азота были обработаны с применением модифицированного программного обеспечения OxSep. На рисунке 3, в качестве примера, показаны обработанные кривые экстракции азота из модельных сплавов № 1 и 2 с содержанием титана 0,002 и 0,0045% и алюминия 0,073 и 0,8 % соответственно (см. таблицу 1).

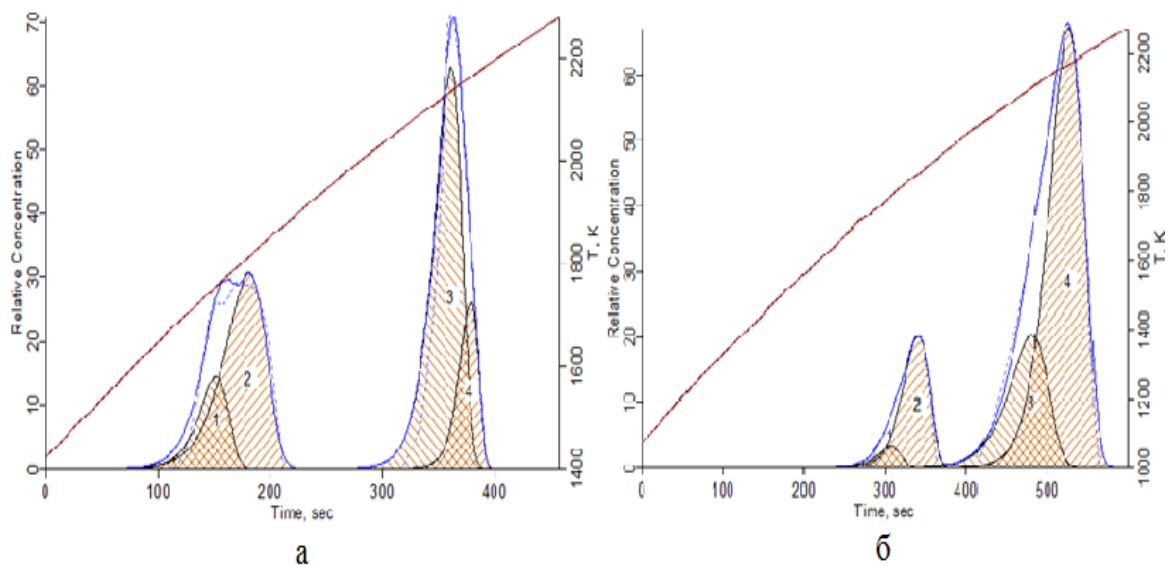


Рис. 3. Кривые экстракции азота из модельных сплавов №1 (а) и №2 (б)

Исходя из химического состава сплава и термодинамических расчетов, предполагали, что два первых, низкотемпературных, пика соответствуют нитридам титана на каждой эволюграмме, два высокотемпературных пика – нитридам алюминия. Экспериментально определенные температуры начала диссоциации нитрида титана составили в сплаве №1 составила 1631 К, в сплаве №2 - 1678 К, нитрида алюминия – 1840 К и 2078 К соответственно. Были рассчитаны характеристические температуры диссоциации нитридов титана и нитридов алюминия ( $T_b$ ,  $T_m$ ) в образцах модельных сплавов. Результаты расчетов сравнивали с экспериментальными данными, полученными методом высокотемпературной экстракции в несущем газе. На рисунке 4 приведено сопоставление экспериментально определенных температур  $T_b$  и  $T_m$  нитрида титана и нитрида алюминия в шести выплавленных модельных сплавах с расчетными кривыми. В обоих случаях на графиках наблюдается удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных данных, разница не превышает 50К.

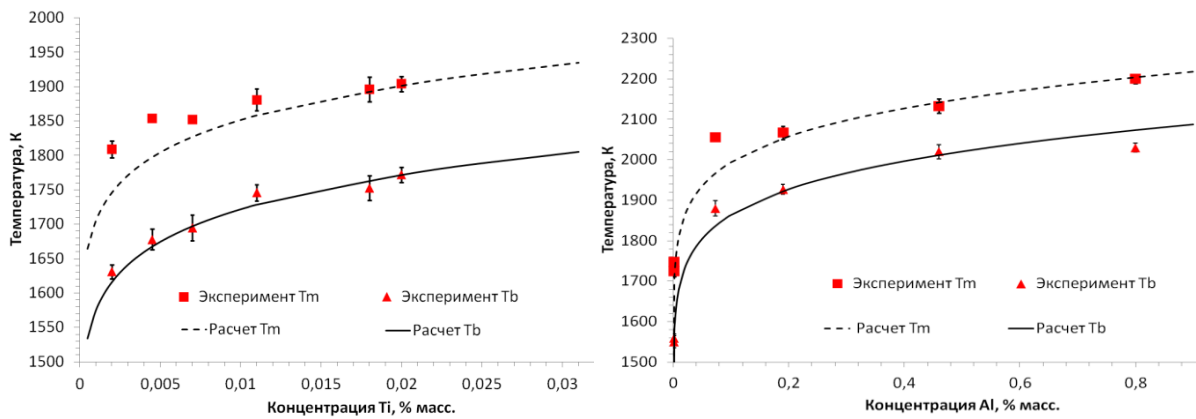


Рисунок 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных температур диссоциации Tb и Tm для TiN (слева) и AlN (справа) в модельных сплавах

На основе данных полученных при анализе образцов модельных сплавов было проведено количественное определение нитрида титана и нитрида алюминия в образцах промышленных плавок рельсовой стали. Концентрация титана в металле составляла 20-30 ppm, алюминия – 33-70 ppm. Характерные пики на кривых газовой выделения азота из образцов рельсовой стали идентифицировали, основываясь на результатах расчетов характеристических температур диссоциации. На рисунке 1 был показан пример кривой выделения азота из образца рельсовой стали. Согласно полученным расчетным данным, предполагается, что нитридам титана в стали соответствует пик №4, пик №3 – нитридам алюминия, пики № 5,6 – карбонитридам ванадия и титана, пики №1 и 2 соответствуют наименее стабильным нитридам типа  $Si_3N_4$  и азоту, растворенному в металле. Были сопоставлены расчетные температуры  $T_b$  и  $T_m$  нитрида титана и нитрида алюминия в рельсовой стали с полученными экспериментальными данными (рисунок 5).

По представленным данным, как и в случае с модельными сплавами, расхождение между расчетными и экспериментальными данными не превышало 50K. Данные определения нитридов титана в рельсовой стали хорошо коррелируют с данными, полученными при анализе модельных сплавов. Следует отметить, что несмотря на близкие концентрации титана в модельном сплаве №1 (20 ppm) и исследуемых образцах рельсовой стали (20-30 ppm) температуры начала диссоциации TiN изменялись в интервалах 1622-1641 и 1725-1770K соответственно. Это связано со значимым влиянием на величину  $T_{b(TiN)}$  концентрации кремния в металле ( $\epsilon_{Ti}^{Si} = 243$ ), которая изменялась от 0,043%, масс. в сплаве №1 и до 0,31-0,41 % в рельсовой стали.

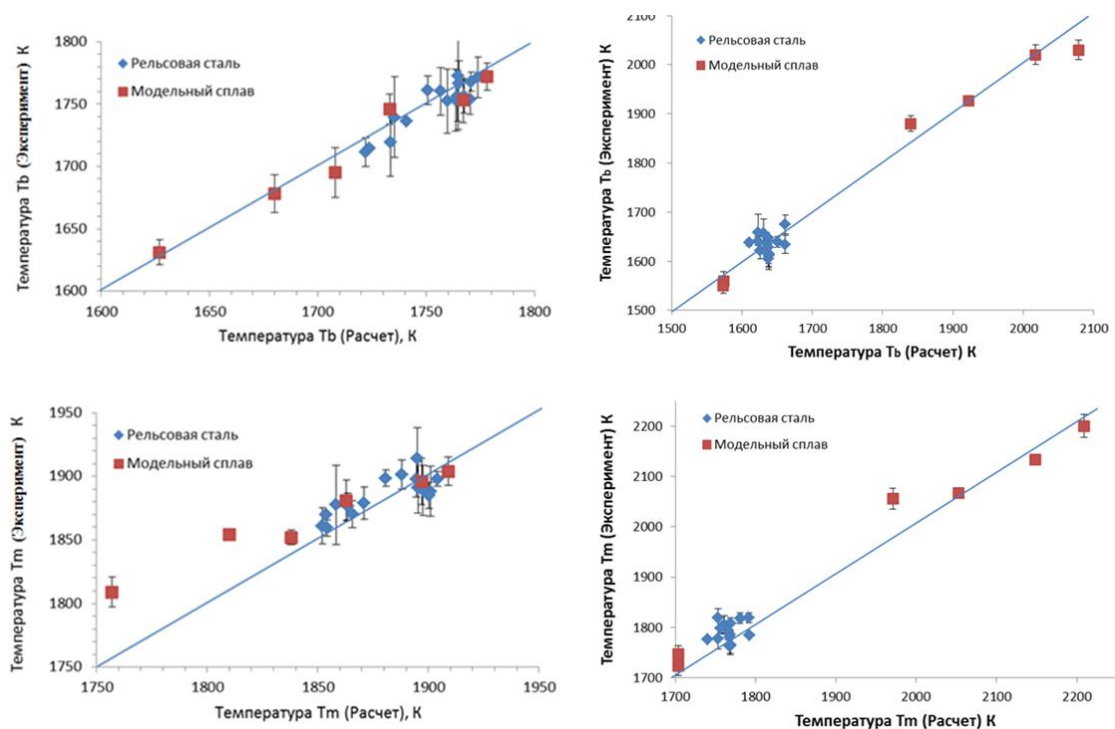


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных температур диссоциации  $T_d$  и  $T_m$  TiN (слева) и AlN (справа) в модельных сплавах и рельсовой стали

При обработке полученных кривых газовой выделения азота из образцов рельсовой стали было определено количество азота связанного в нитриды титана и алюминия. С применением программы **Thermocalc**, был рассчитан фазовый состав нитридных включений в образцах исследуемых сплавов при условии равновесия в системе. На полученных, в ходе анализа образцов рельсовой стали, кривых выделения азота были определены пики соответствующие нитриду титана и алюминия, определена концентрация азота в их составе, которая соответствует объемной доле включений нитрида в стали.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных о количестве азота, связанного в нитриды титана и алюминия представлены на рисунке 6. Концентрация азота в составе нитрида титана в образцах составила 4,3-15 ppm (СКО – 0,1-2,5 ppm), нитрида алюминия – 5,8-26,1 ppm (СКО – 0,1-6,8 ppm). На представленных графиках наблюдается соответствие между экспериментальными и расчетными данными, однако несколько увеличен разброс результатов. Это может объясняться неоднородностью промышленных образцов рельсовой стали и тем, что расчет проводился для равновесных условий в системе, без учета кинетических параметров.

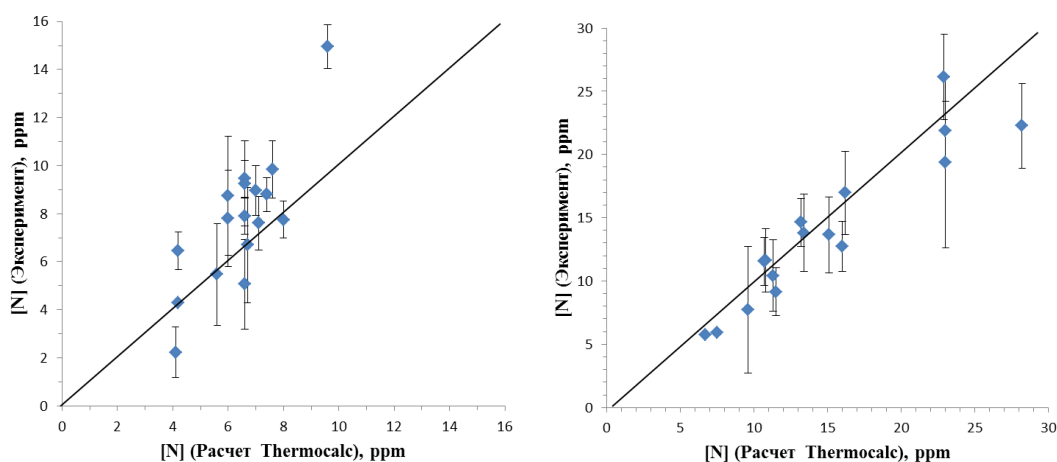


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных о количестве азота в составе TiN (слева) и AlN (справа) в рельсовой стали

Для оценки воспроизводимости результатов фракционного газового анализа азота в рельсовой стали был проведен анализ включений нитрида титана, в образцах, вырезанных по длине одного рельса, химический состав которого указан в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав рельсовой стали, % масс.

C	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Ca	Cu	P	S	O	N
0,76	0,38	0,87	0,042	0,0042	0,02	0,0025	0,036	0,0009	0,006	0,011	0,01	0,0012	0,0035

С обоих концов и из середины рельса были вырезаны темплеты. Каждый темплет был разделен на три образца. По результатам анализа образцов, отобранных из разных частей одного рельса концентрация азота связанного в TiN составила  $7,7 \pm 1,7$  ppm, и термодинамического расчета в программе **Thermocalc**, - 6 ppm соответственно. Проведенные анализы образцов отобранных из разных частей по длине одного рельса показали, что разница между экспериментальными и расчетными характеристическими температурами диссоциации  $T_{b(TiN)}$  и  $T_{m(TiN)}$  не превышает 50K (рисунок 7).

Также, для оценки точности определения и воспроизводимости получаемых результатов о количестве азота, связанного в нитрид титана, были сопоставлены данные о количестве азота в TiN и кислорода в  $Al_2O_3$ , так как методика определения кислорода в составе  $Al_2O_3$  в углеродистых сталях достаточно отработана и надежна. На рисунке 8 представлено сопоставление результатов определения общего содержания O и N в металле, содержания O и N в составе  $Al_2O_3$  и TiN в 9-ти образцах рельсовой стали, отобранных по длине одного рельса.



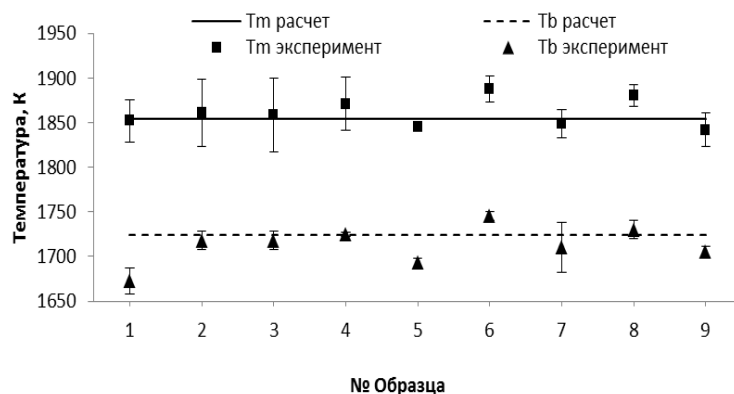


Рис. 7. Сравнение расчетных и экспериментальных температур Tb, Tm нитрида титана, полученных при анализе образцов рельсовой стали, с отбором проб по длине одного рельса.

Показано, что стандартное отклонение концентрации кислорода и азота в составе алюминатов и нитридов титана находятся на одном уровне и составило  $7,9 \pm 1,8$  ppm (кислород в  $Al_2O_3$ ) и  $7,7 \pm 1,7$  ppm (азот в TiN) соответственно.

В работе была проведена оценка зависимости эксплуатационной стойкости рельсов от содержания недеформируемых включений к числу которых относится нитрид титана. Были исследованы образцы рельсовой стали отобранные от рельсов прошедших испытания в экспериментальном кольце ВНИИЖТ, производства НТМК (Россия), Nippon Steel (Япония) и Sogerrail (Франция). Наилучшую стойкость показали рельсы производства японии (NS) Nippon Steel и франции (F) Sogerrail. Корреляция данных о количестве кислорода и азота в составе недеформируемых включений с результатами испытаний в кольце показана на рисунке 9.

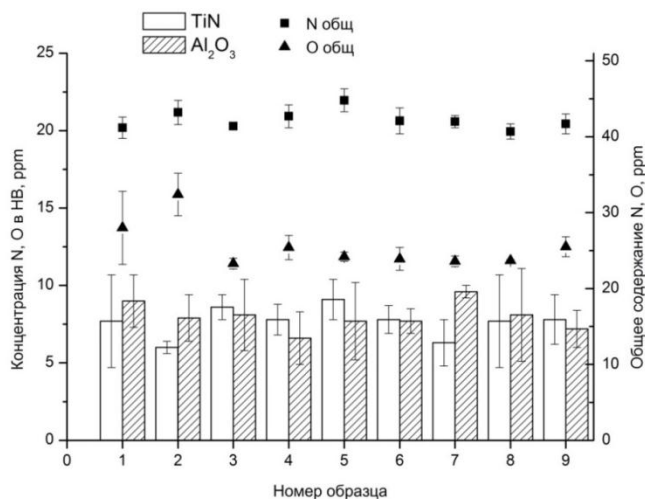


Рис. 8. Сопоставление данных о количестве азота в TiN и кислорода в  $Al_2O_3$  в образцах, отобранных по длине одного рельса

Как видно из рисунка 9 наблюдается удовлетворительная корреляция содержания кислорода и азота в недеформируемых включениях с результатами испытаний партий рельсов в экспериментальном кольце. Из рисунка видно, что нитриды титана оказывают прямое влияние на эксплуатационную стойкость рельсов в кольце. Поэтому, для увеличения стойкости рельсов необходимо снижать содержание не только оксидных неметаллических включений, но также и включений нитрида титана.

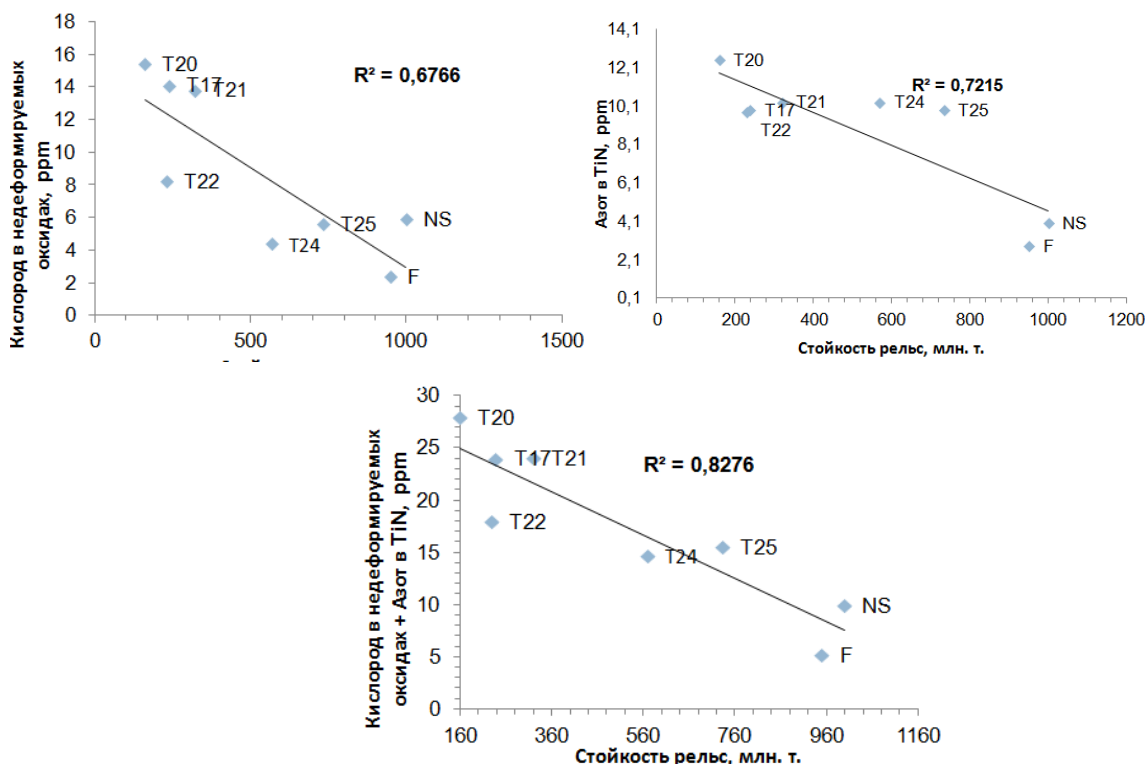


Рис. 9. Зависимость стойкости рельсов от концентрации кислорода оксидах  $(Al, Ca, Si)_2O_3$  и  $(Al, Mg)_2O_3$  (слева), азота в TiN (справа) и суммы концентрации кислорода в недеформируемых оксидах и азота в TiN (снизу)

Для изучения возможности снижения содержания нитридов титана в рельсовой стали, на ОАО "НТМК" были проведены опытные промышленные плавки рельсовой стали. Было проведено пять плавков рельсовой стали, различавшихся концентрацией углерода на выпуске из конвертера от 0,45 до 0,68 % по массе. Интенсивное кипение металла в процессе плавки в конвертере с образованием пузырьков CO способствует удалению азота из расплава. На рисунке 10 показаны зависимости концентрации азота на выпуске из конвертера и содержания нитрида титана в готовом металле от концентрации углерода на выпуске из конвертера.

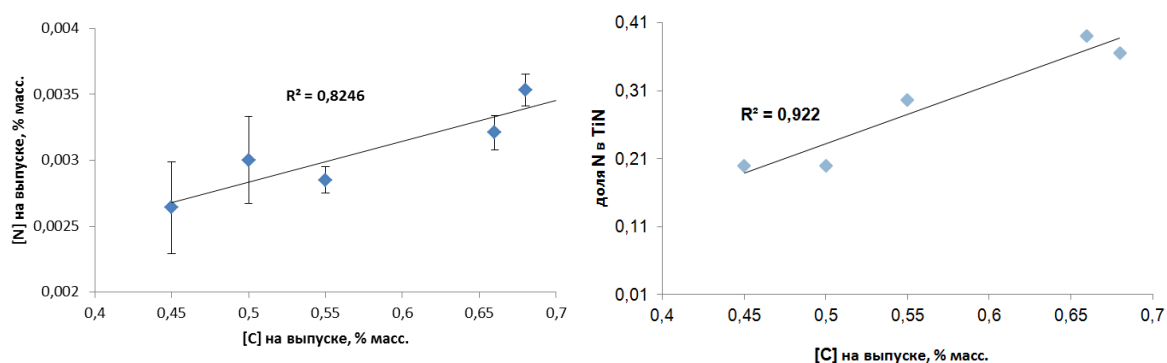


Рис. 10 Зависимость концентрации азота на выпуске из конвертера (слева) и содержания TiN в готовом металле (справа) от концентрации углерода на выпуске.

На рисунке 10 наблюдается удовлетворительная корреляция полученных данных. Показано, что дополнительное время продувки металла в конвертере и сжигание углерода до уровня 0,4-0,5 % масс. способствует снижению содержания TiN в металле и общего азота. Однако, для поддержания азота на достаточно низком уровне необходимо исключить возможность протекания процессов вторичного окисления металла при разливке стали.

### Глава 3

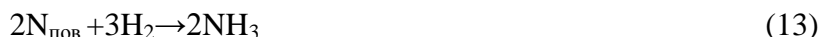
В главе 3 описана разработка лабораторной установки и экспресс-методики для определения количества растворенного азота в углеродистой стали. Экспресс-методика основана на методе высокотемпературной экстракции в несущем газе и отработана на газоанализаторе ТС-600 Лесо. В работе были проанализированы образцы экспериментальных промышленных плавов кордовой и арматурной сталей производства ОАО «БМЗ», выплавленных с введением различных нитридообразующих микролегирующих элементов, таких как Al, Ti, B, V. Для подтверждения правильности получаемых с помощью экспресс-методики результатов, в качестве дополнительного контрольного метода был выбран метод высокотемпературной водородной экстракции. Химический состав образцов стали представлен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав исследуемых образцов кордовой и арматурной стали

Марка	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	B
Арх-V	0,16	0,27	0,76	0,010	0,04	0,06	0,11	0,21	0,002	0,001	0,06	0,001
Арх-B	0,16	0,24	0,64	0,012	0,02	0,08	0,12	0,25	0,002	0,001	0,002	0,005
Арх-1	0,10	0,25	0,56	0,007	0,014	0,10	0,13	0,21	0,024	0,001	0,002	0,0001
70К	0,72	0,22	0,51	0,007	0,007	0,03	0,03	0,05	0,001	0,0001	0,001	0,0001
80К	0,82	0,21	0,50	0,009	0,010	0,02	0,02	0,03	0,001	0,001	0,001	0,0001
80К+Ti	0,82	0,22	0,50	0,007	0,013	0,03	0,02	0,03	0,002	0,006	0,001	0,0001
90К+Cr	0,93	0,21	0,30	0,005	0,006	0,21	0,02	0,03	0,001	-	0,001	0,0001
96Cr	0,97	0,24	0,32	0,006	0,004	0,22	0,02	0,02	0,002	-	-	-

**Методика эксперимента.** Для проведения высокотемпературной водородной экстракции была спроектирована и собрана аналитическая установка с фотоколориметрическим окончанием, схема установки представлена на рисунке 11. Образец стружки металла помещался в центр реактора и ступенчато нагревался до температуры в 1000 °С. Реакции, протекающие в ходе водородной экстракции, представлены ниже:





Экстрагированный азот при взаимодействии с водородом образует аммиак, который выносится из камеры потоком водорода и улавливается в абсорбере 1,5 % раствором реактива Несслера

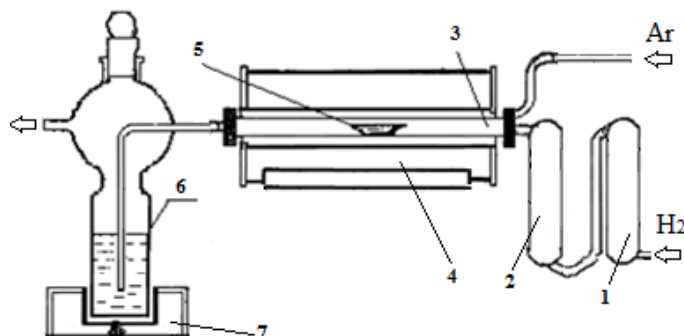


Рис. 11. Установка для проведения анализа фазового состояния азота в сплавах железа методом высокотемпературной водородной экстракции: 1- первая ступень очистки водорода; 2-вторая ступень очистки водорода; 3-реактор; 4-трубчатая печь; 5-кварцевая лодочка; 6- абсорбер; 7-колориметр с магнитной мешалкой.

Количество образовавшегося аммиака определяли с помощью фотоколориметра (длина волны 450 нм). Концентрация свободного азота, выделившегося из образца, пропорциональна концентрации катионов аммония, образовавшихся в ходе реакции аммиака и водного раствора реактива Несслера, рассчитывалась по формуле:

$$C_{N_2} = \frac{C_{NH_4^+} \cdot V_{p-ра} \cdot \frac{M_N}{M_{NH_4^+}}}{m_{навески}} \cdot 100\% \quad (5)$$

Пробоподготовку образцов проводили на токарном станке с отбором стружки и ее последующем фракционированием на серии сит, с получением стружки размером  $\leq 200$  мкм. Были проведены методические эксперименты, результаты которых показали, что при обработке образцов на токарном станке с различной скоростью вращения, а именно, 550, 200 и 150 об/мин, концентрация свободного азота в образцах стружки составила  $17,7 \pm 8$ ,  $28,3 \pm 5$  и  $26,3 \pm 6$  ppm соответственно. Разница в количестве растворенного азота обусловлена локальным перегревом стружки, что, по видимому, и привело к занижению результатов анализа ввиду частичной экстракции свободного азота в процессе обработки образца. Было установлено, что оптимальная скорость вращения образца составляет не более 200 об/мин.

На рисунке 12 представлен пример кривой выделения азота из образца кордовой стали при проведении водородной экстракции. Первый пик соответствует концентрации растворенного азота в металле. Остальные пики относятся к азоту, находящемуся в составе различных нитридных (карбонитридных) включений. Для определения растворенного азота методом

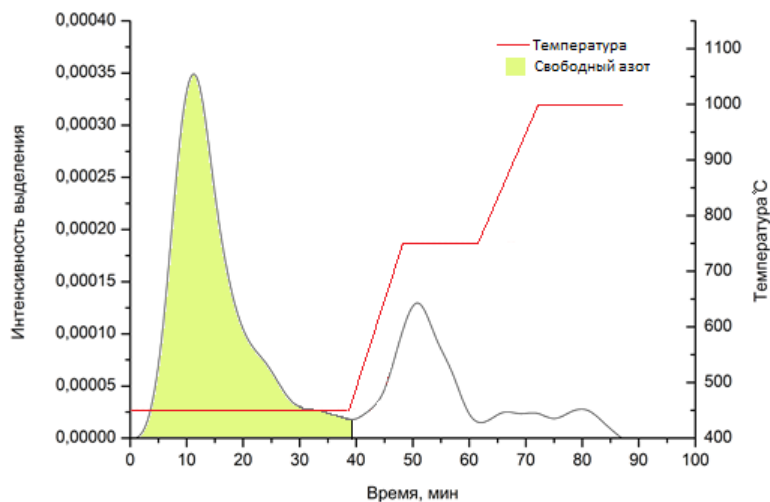


Рис. 12. Кривая выделения свободного азота при проведении водородной экстракции

высокотемпературной экстракции в несущем газе применяли газоанализатор модели ТС-600. Методика пробоподготовки образцов для метода высокотемпературной экстракции соответствовала пробоподготовке для водородной экстракции. Масса навески образца для анализа составляла приблизительно 1 г. Для анализа использовали двойные графитовые тигли производства фирмы Лесо внешний—

780-890, внутренний – 775-431. Процесс определения количества растворенного азота в образце начинается с предварительной двойной дегазации тигля при мощности 3000 Вт в течение 40 секунд каждая. После дегазации образец, помещенный в вертикальное загрузочное устройство прибора, сбрасывается в тигель нагретый до температуры 1000°C ( $\approx 1500$  Вт) и выдерживается при этой температуре до окончания экстракции растворенного азота. Пример кривой выделения азота в процессе высокотемпературной экстракции в несущем газе представлен на рисунке 13. Температура анализа была выбрана, исходя из расчетных температур начала диссоциации основных нитридов присутствующих в анализируемых образцах. Зависимость температуры начала диссоциации основных нитридов, присутствующих в кордовой и арматурной стали, от концентрации нитридообразующего элемента в стали представлена на рисунке 14 (расчет).

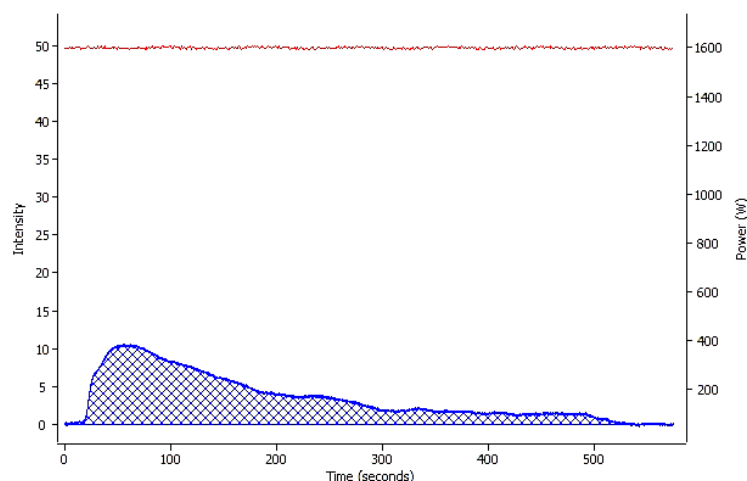


Рис. 13. Кривая выделения свободного азота на анализаторе ТС-600

Результаты определения свободного азота в образцах кордовой и арматурной стали, а также ГСО СГ-1, полученные двумя описанными методами, представлены в таблице 4. Количество связанного азота определялось разницей между общим и связанным азотом. Исходя из того, что результаты хорошо коррелируют между собой, можно говорить о правильности результатов экспресс-методики.

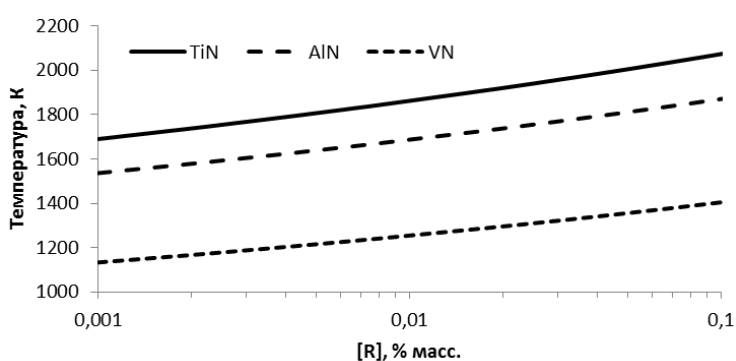


Рис. 14. Зависимость температуры начала диссоциации нитридов от концентрации нитридообразующих элементов.

На рисунке 16 представлена доля свободного азота, % в проанализированных образцах стали определенной методом высокотемпературной экстракции в несущем газе. Марки Арх-V, Арх-B, Арх-1 – арматурная сталь легированная V, B, Al соответственно; остальные марки – кордовая сталь. Марки кордовой стали 80K+Ti и 90K+Cr дополнительно легированы титаном и хромом соответственно.

Таблица 4. Результаты определения содержания свободного азота в образцах сталей,

Марка	Nсвободн., ppm (ТС600)	Nсвободн., ppm (Водородн. экстр)	Общий азот, ppm
Арх-B	28,3±5	28,4±6,4	91±3
Арх-1	70,2±9,8	72,5±9,6	117±5
80K	45±2,7	43±4,3	60±2
96Cr	17,7±3,7	19,2±3,5	30±3
СГ-1	34,1±7,5	37,1±6,6	50±2

Определение содержания свободного азота показало, что арматурная сталь легированная бором содержит значительно меньше свободного азота, в сравнении со сталью легированной ванадием и алюминием. Как видно из рисунка 16, доля свободного азота в арматурной стали, легированной бором составила 30 %, а ванадием и алюминием – 74 и 60 % соответственно. Были проведены механические испытания готовой арматуры, изготовленной из катанки марок стали Арх-В и Арх-1. По результатам мех. испытаний показано, что легирование стали бором позволяет повысить пластические свойства стали. Снижение доли свободного азота позволит снизить влияние деформационного старения стали. Основной показатель, по которому наблюдали эффект снижения деформационного старения - рост отношения предела прочности к пределу текучести (таблица 5).



Рис. 16. Доля свободного азота в исследуемых образцах кордовой и арматурной стали

Был проведен механический тест готовой арматуры, изготовленной из катанки марок стали Арх-В и Арх-1. По результатам мех. испытаний показано, что легирование стали бором позволяет повысить пластические свойства стали. Снижение доли свободного азота позволит снизить влияние деформационного старения стали. Основным показателем, по которому наблюдали эффект снижения деформационного старения - рост отношения предела прочности к пределу текучести (таблица 5).

Таблица 5. Результаты механических испытаний образцов арматурной стали

Арматура диаметром 8,0 мм, (Арх-В)			Арматура диаметром 8,0 мм, (Арх-1)	
Параметр	Средн.	СКО	Средн.	СКО
$\sigma_B, \text{Н/мм}^2$	597	17	645	14
$\sigma_{0,2}, \text{Н/мм}^2$	553	17	605	14
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	<b>1,080</b>	0,008	<b>1,066</b>	0,006
Agt, %	4,7	0,79	5,6	0,64
Арматура диаметром 10,0 мм, (Арх-В)			Арматура диаметром 10,0 мм, (Арх-1)	
Параметр	Средн.	СКО	Средн.	СКО
$\sigma_B, \text{Н/мм}^2$	592	24	634	13
$\sigma_{0,2}, \text{Н/мм}^2$	538	27	593	14
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	<b>1,101</b>	0,017	<b>1,069</b>	0,007
Agt, %	5,04	0,84	5,3	0,78

Легирование кордовой стали титаном (в отличие от сталей серийного производства 80К, 70К, 96Cr) также показало снижение доли свободного азота в металле, однако, подобное легирование приводит к образованию недеформируемых нитридов титана являющиеся

концентраторами напряжений, которые, при волочении проволоки и свивке корда, приводили к повышенной обрывности.

### **Выводы**

1. Разработаны физико-химические основы метода высокотемпературной экстракции азота в несущем газе. Впервые, экспериментально и теоретически определены зависимости характеристических температур диссоциации нитридов в насыщенном углеродом расплаве от содержания нитридообразующего элемента.

2. На примере анализа модельных сплавов показана возможность применения метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле в токе несущего газа для определения включений TiN и AlN в углеродистых сталях.

3. Проведен расчет характеристических температур диссоциации нитридов титана и алюминия в насыщенном углеродом расплаве. Показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных температур диссоциации.

4. Методом высокотемпературной экстракции в несущем газе определено количество включений нитрида алюминия и нитрида титана в образцах промышленных плавок рельсовой стали. Показано, что экспериментальные результаты о количестве азота, связанного в нитриды титана и алюминия, сходятся с расчетными, полученными с помощью программы ThermoCalc. На примере анализа образцов, отобранных из разных частей по длине одного рельса продемонстрирована хорошая воспроизводимость получаемых экспериментальных результатов.

5. Анализ образцов рельсов различных производителей, стоявших на опытном кольце ВНИИЖТ, показал, что включения нитрида титана оказывают негативное влияние на эксплуатационную стойкость рельсов.

6. Разработана оригинальная экспресс-методика и программное обеспечение для определения связанного в нитриды азота в углеродистых сталях. На основе анализа влияния нитридов на эксплуатационную стойкость рельсов, определены критерии чистоты рельсовой стали по недеформируемым неметаллическим включениям.

7. Даны рекомендации по оптимизации технологии выплавки рельсовой стали в условиях ОАО "НТМК". Рекомендовано проводить выпуск стали из конвертера при содержании углерода в металле 0,4-0,5 % масс., дополнительное время продувки расплава позволяет снизить содержание азота в металле за счет образующихся пузырьков CO.

8. Разработана экспресс-методика определения растворенного азота в углеродистых сталях. Разработана и собрана оригинальная установка для проведения высокотемпературной водородной экстракции. Правильность получаемых, с помощью



экспресс-методики, данных подтверждена методом высокотемпературной водородной экстракции (оригинальная установка). Разработана методика пробоподготовки образцов (стружки) для определения растворенного азота.

9. На образцах опытных плавок кордовой и арматурной стали с добавлением различных микролегирующих добавок проведено определение количества растворенного азота в стали. Показана высокая эффективность легирования арматурной стали бором (до 0,005 % масс.), что позволило значительно снизить содержание растворенного в металле азота. Показано, что снижение растворенного азота в стали, легированной бором позволяет снизить степень деформационного старения стали и повысить пластические свойства металла.

#### **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. **Табakov Я.И., Григорович К.В., Румянцев Б.А.** «Применение метода высокотемпературной экстракции в несущем газе для количественного определения TiN в рельсовой стали», *Металлы*, 2016 №6 стр. 28.
2. **Табakov Я.И., Григорович К.В., Мансурова Е.Р.** «Определение свободного азота в углеродистых сталях методом высокотемпературной экстракции в токе несущего газа», *Металлы*, 2016 №4 стр. 27.
3. **Табakov Я.И.**, «Влияние легирующих добавок на степень деформационного старения арматурной стали», *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия* 2016 №11, том 59, стр. 840.
4. **Табakov Я.И.** «Применение метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле для количественного определения нитрида титана и алюминия в рельсовой стали» // Сборник материалов: XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». / г. Москва, ИМЕТ РАН, 2016, с. 64-66.
5. **Табakov Я.И., Григорович К.В.**, «Разработка экспресс метода фракционного анализа азота в сталях» // *Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»* г. Краснодар, 2014, с. 113.
6. **Табakov Я.И., Григорович К.В.**, «Определение форм присутствия азота в углеродистой стали» // *Тезисы докладов: «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»*, г Екатеринбург, 2016, том 4, с.328.