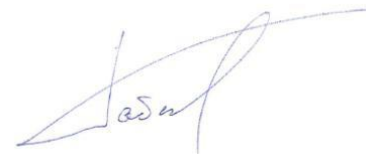


На правах рукописи



**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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2017

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Растворимость азота в стали.....	10
1.2 Формы присутствия азота в стали.....	13
1.3 Влияние азота на свойства стали.....	13
1.4 Взаимодействие азота с дислокациями .....	16
1.5 Методы определения фазового состава азота в металле .....	18
1.5.1 Метод Бигли .....	18
1.5.2 Метод высокотемпературной водородной экстракции .....	20
1.5.3 Метод внутреннего трения .....	22
1.5.4 Метод термоЭДС .....	25
1.5.5 Определение нитридов в стали методом атомно-эмиссионной спектрометрии.....	27
1.5.6 Метод высокотемпературной экстракции в токе несущего газа. ....	31
1.5.7 Методы оптической и электронной микроскопии .....	36
1.6 Выводы по аналитическому обзору литературы и постановка задачи ..	37
Глава 2. Применение метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле для количественного определения нитридов титана и алюминия в рельсовой стали .....	39
2.1 Выплавка модельных сплавов .....	41
2.2 Термодинамический расчет температур диссоциации нитридов в насыщенном углеродом расплаве. ....	43
2.2.1 Оценка параметров влияющих на температуру диссоциации нитридов и форму получаемых пиков на кривых газовыделения .....	49
2.3 Анализ модельных сплавов системы Fe-Al-Ti-N.....	52

2.4	Определение количества азота, связанного в TiN и AlN в рельсовой стали методом высокотемпературной экстракции в несущем газе .....	58
2.5	Оценка зависимости стойкости рельсов от содержания недеформируемых включений.....	66
2.6	Рекомендации по корректировке технологии выплавки рельсовой стали на НТМК. ....	69
2.7	Выводы по главе 2.....	73
Глава 3.	Разработка экспресс-методики, на базе метода высокотемпературной экстракции в несущем газе, для определения растворенного азота в углеродистой стали. ....	75
3.1	Материалы для исследования.....	75
3.2	Технология производства металлокорда и арматуры .....	76
3.3	Оборудование и методы для разработки экспресс методики.....	79
3.3.1	Оборудование для проведения высокотемпературной водородной экстракции .....	79
3.3.2	Оборудование для проведения высокотемпературной экстракции в несущем газе.....	81
3.4	Прободготовка образцов и проведение анализа .....	83
3.4.1	Метод высокотемпературной водородной экстракции .....	83
3.4.2	Метод высокотемпературной экстракции в несущем газе.....	87
3.5	Результаты экспериментов и обсуждение .....	90
3.6	Выводы по главе 3.....	94
	Общие выводы по диссертационной работе .....	95
	Список литературы .....	97

## **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 рефлекссы. 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 расплавах 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 Лесо. 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. 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.

3. 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.

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

### **Практическая значимость работы**

Работа направлена на разработку оптимизированной технологии производства рельсовой стали на Нижнетагильском металлургическом комбинате. В условиях НТМК проведены опытные плавки рельсовой стали. Применение предложенной технологии выплавки позволило снизить количество нитридов титана в металле, оказывающих влияние на стойкость рельсов.

Разработанная методика определения растворенного в металле азота позволяет оперативно контролировать качество выпускаемой кордовой и арматурной стали. Полученные в ходе работы результаты были использованы на Белорусском металлургическом комбинате для корректировки технологий выплавки кордовой и арматурной сталей. Также результаты данной работы будут применены в условиях АО «ОЭМК» для оптимизации технологии выплавки 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); «Менделеевский съезд 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.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Растворимость азота в стали

Основными источниками поступления азота в сталь являются шихтовые материалы и атмосфера. В твердом металле азот находится либо в твердом растворе, когда атомы азота внедрены в междоузлиях кристаллической решетки, либо в составе азотсодержащих неметаллических включений. Исходя из диаграммы железо-азот [1] видно, что азот относится к элементам расширяющим  $\gamma$ -область. Известно, что процесс растворения азота в металле включает в себя три стадии: 1) поступление молекул азота к поверхностному слою расплава, 2) Реакция на поверхности расплава, 3) диффузия частиц азота через пограничный слой расплава и распределение в объеме металла. Растворимость азота, при атмосферном давлении, в  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и жидком железе показано на рисунке 1 [2].

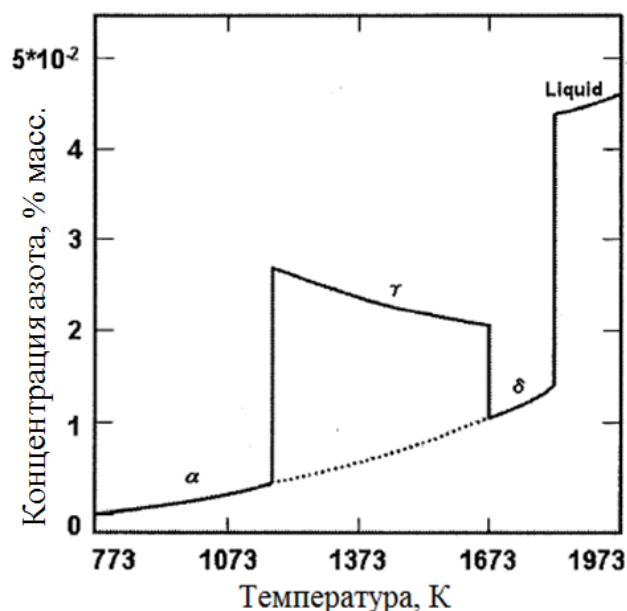


Рисунок 1 – растворимость азота в железе [2].

Первые работы по определению растворимости азота в железе были проведены Сивертсом [3]. Согласно закону Сивертса, растворимость азота

пропорциональна квадратному корню парциального давления азота над расплавом. В чистом железе растворимость азота составляет  $0,044 \pm 0,002\%$  при 1873 К. С понижением температуры, растворимость азота уменьшается в зависимости от модификации железа, согласно уравнениям [4]:

$$\lg [N]_{\text{Feж}} = -1,22 - 251/T \quad (1)$$

$$\lg [N]_{\delta\text{-Fe}} = -1,18 - 1338/T \quad (2)$$

$$\lg [N]_{\gamma\text{-Fe}} = 1,93 - 420/T \quad (3)$$

$$\lg [N]_{\alpha\text{-Fe}} = -0,76 - 1825/T \quad (4)$$

Легирующие элементы, содержащиеся в сталях, могут уменьшать или увеличивать растворимость азота. Такие элементы как Al, Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W и Zr повышают растворимость азота, а B, C, Co, Cu, Ni, P, Si и Sn – снижают [5]. Влияние различных элементов на растворимость азота в жидком железе при температуре 1873К и 1473К показано на рисунке 2 [4].

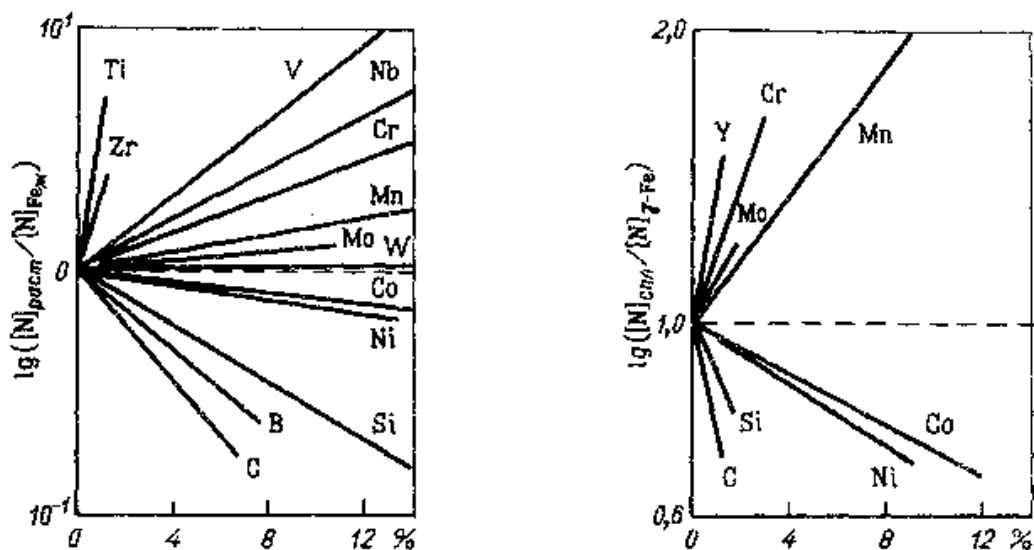


Рисунок 2 - Влияние различных элементов на растворимость азота в железе при 1873К (слева) и при 1473К (справа)

В работах [6, 7] показано, что лимитирующей стадией растворения азота в жидком железе и его сплавах является массоперенос растворенного газа с поверхности в объем металла. Скорость растворения азота в стали сильно зависит от концентрации растворенного в металле кислорода, что показано в работе [6]. В работе Нассера [8] выдвинуто предположение, согласно которому, на замедление абсорбции азота влияет образование окисных пленок на поверхности металла. Однако, в работах Шенка [9,10], Фишера и Хофмана [11] было показано, что скорость поглощения азота железом уменьшается с ростом содержания растворенного кислорода, даже при отсутствии окисной пленки. Формула (5) отражает это влияние кислорода на абсорбцию азота жидким железом [10].

$$\lg \frac{d[N]}{dt} = -5,22[O] + \lg p_{N_2}^{0,5} - 2,42 \quad (5)$$

Предполагается [12], что влияние кислорода обусловлено перестройкой адсорбционного слоя на поверхности железа, ввиду того, что кислород является поверхностно активным веществом и его концентрация на поверхности расплава возрастает с повышением его концентрации в объеме металла. Результатом является снижение адсорбционной способности поверхностного слоя жидкого металла. Помимо кислорода на абсорбцию азота жидким железом влияет сера [10,13], однако ее влияние вдвое слабее. Ее влияние также обусловлено тем, что сера является поверхностно активным элементом. По данным [14] при высоких концентрациях кислорода и серы процесс поглощения азота жидким железом контролируется адсорбцией на поверхности, при пониженном – контроль осуществляется как поверхностной реакцией, так и диффузией азота в пограничном слое металла.

## **1.2 Формы присутствия азота в стали**

Присутствие азота в металле может оказывать огромное влияние на его свойства. Влияние форм присутствия азота в стали сформировало проблему разработки аналитических методов, позволяющих выявить картину фазового состава азота в сплавах на основе железа. Поэтому была создана классификация форм присутствия азота в стали, в основу которой легло отношение азота к различным аналитическим методам. Были сформированы понятия *металлургического* и *химического* азота.

В 1974 году Свинберн [15] составил таблицу, описывающую различные формы состояния азота в стали, с металлургического, химического и кристаллографического взглядов. В 1976 году Кречмер модернизировал эту таблицу (рисунок 3) [16].

При рассмотрении форм присутствия азота с металлургической стороны, граница разделения на растворимый и нерастворимый азот четко видна. Однако с химической точки зрения граница не такая явная. Это обусловлено тем, что растворимость азота зависит от таких факторов, как растворитель, тип нитридов и их размер. В настоящее время исследователи разделяют азот на три категории: 1) общий азот, 2) растворенный азот (свободный) 3) связанный в нитриды азот.

## **1.3 Влияние азота на свойства стали**

Влияние азота на эксплуатационные качества стали носит двойственный характер. Азот может применяться как легирующий элемент – для замены более дорогих и дефицитных материалов, например, никеля в аустенитных сталях; так и оказывать негативное влияние на качество стали. В зависимости от того, в каком виде находится азот в стали – в качестве раствора внедрения или в виде различных азотсодержащих фаз, его влияние будет различаться. В ТРИП стали добавка азота позволяет повысить предел прочности, предел

текучести, относительное удлинение, а образующиеся включения AlN повышают долю остаточного аустенита, что приводит к увеличению прочности и пластичности (рисунок 4) [17].

Место наход. атома азота	Диаграмма	Терминология	
		Металлургическая	Химическая
<p><i>В решетке Fe</i></p> <p><i>Как легирующий элемент (кластер)</i></p>		<i>Растворимый</i>	<i>Растворимый</i>
<i>В дислокациях</i>			
<i>На границах зерен</i>			
<i>Нитриды железа</i>		<i>Нерастворимый</i>	<i>Растворимый или нерастворимый</i>
<i>Нитриды легирующих эл-тов</i>			
<i>Оксиды и др. соединения с адсорбированным азотом</i>			

Рисунок 3 – Распределение азота в стали

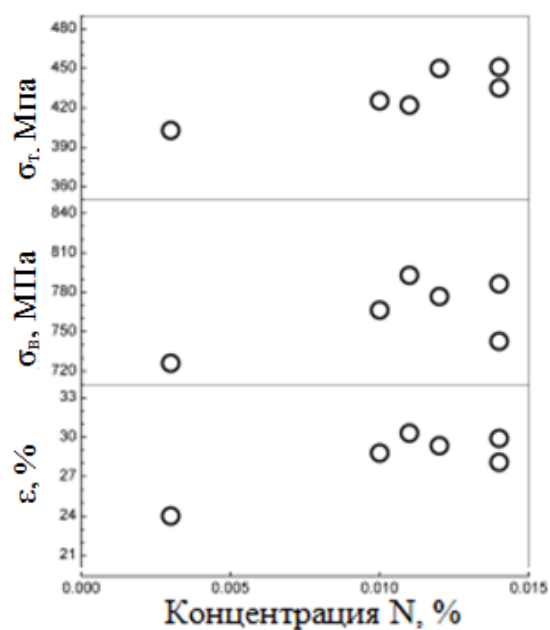


Рисунок 4. Зависимость мех. свойств от содержания азота в отожженном металле [17]

Азот является сильным стабилизатором аустенита [18-20]. Азот повышает прочностные характеристики при, порой, незначительном снижении пластичности [21-27]. Стали с азотом аустенитного класса обладают повышенными механическими свойствами при пониженных температурах [25, 28, 29]. Нитриды  $Fe_{16}N_2$  и  $Fe_4N$  обладают высоким магнитным моментом, тем самым оказывают влияние и на магнитные свойства железа [30-32]. В некоторых случаях азот может повышать коррозионную стойкость стали [33-36]. В рельсовой и колесной стали, содержащей порядка 20-30 ppm титана, образующиеся нитриды титана могут служить причиной образования контактно-усталостных дефектов [37]. Выделение частиц  $TiN$  в рельсовой и колесной стали понижает пластичность металла при горячей деформации и может являться причиной охрупчивания [38]. В таких сталях, как кордовая, растворенный азот приводит к так называемому старению стали, в результате которого снижается пластичность стали, возрастает предел текучести.

Среди возможных механизмов воздействия азота на структуру и свойства сталей считают следующие [39]:

- искажение металлической подрешетки твердого раствора при введении атомов азота;
- сегрегация твердых частиц нитридов;
- воздействие на энергию межзеренных границ и измельчение зерна;
- взаимодействие между атомами азота и дислокациями и его влияние на свойства дислокаций;
- влияние азота на электронные подсистемы металла.

#### **1.4 Взаимодействие азота с дислокациями**

Несовершенство кристаллической решетки феррита является причиной неравномерного распределения атомов азота в нем. Атомы азота, внедренные в междоузлия решетки металла, деформируют ее и перемещаются в дефектные участки, где им выгоднее разместиться, чем в совершенной области решетки, где атомы создают поле значительных напряжений. Это приводит к образованию областей с повышенной концентрацией атомов азота – атмосферы Коттрелла, блокирующие движение дислокаций под приложенной нагрузкой. С понижением температуры концентрация атомов азота вблизи дислокации повышается и, при достижении предела растворимости вблизи ядра дислокации, может формироваться вторая фаза [40]. Концентрация азота у дислокаций повышается с увеличением их плотности, которая зависит от степени деформации металла. В работе [41] показано, что в деформированном металле, находящемся в равновесии с газовой фазой, может раствориться больше азота, чем в недеформированном. Было отмечено, что атомы азота взаимодействуют с двумя типами дефектов: 1) микротрещины, краевые дислокации, 2) винтовые дислокации.

Взаимодействие азота с дислокациями и другими дефектами структуры металла оказывает непосредственное влияние на механические свойства



стали. К таким влияниям относят процессы деформационного старения стали. Основы теории деформационного старения были сформулированы в 1949 г. В работе Коттрелла [42]. Под деформационным старением металла подразумевают, изменение его механических свойств во времени после холодной пластической деформации или термической обработки (например, закалкой). Вследствие деформационного старения происходит повышение предела текучести и прочности, снижение пластических свойств, а также повышению температуры вязко-хрупкого перехода. Различают статическое (при вылеживании металла после деформации) и динамическое (в процессе деформации) старение стали [43]. Влияние деформационного старения на свойства стали происходит в случае если:

- в процессе деформации металла введено определенное количество дислокаций;
- концентрация примесных атомов взаимодействующих с дислокациями составляет не менее  $10^{-4}$  масс % [44].

В малоуглеродистой стали может наблюдаться эффект синеломкости – частный случай деформационного старения. Это явление, также приводит к снижению пластичности и повышению прочности и предела текучести металла при его растяжении в интервале температур 150-300° С. Синеломкость проявляется даже при незначительном содержании азота, а максимальные значения предела прочности достигаются при его содержании 0,01 масс. % [12]. Деформационное старение стали помимо механических свойств, оказывает влияние и на физические свойства железа. В работе [45] показано, что в процессе старения в результате сегрегации атомов у дислокаций, повышается напряженность магнитного поля и снижается электрическое сопротивление и термоэлектродвижущая сила.

## 1.5 Методы определения фазового состава азота в металле

### 1.5.1 Метод Бигли

Одним из основоположников фракционного определения азота был Х.Ф. Бигли. В своих работах [46-49] он применял метод, основанный на химическом отделении нитридов алюминия от металлической матрицы в эфир-галогенном растворе (наиболее часто применяется бромметилацетат). После растворения металлической матрицы, содержащийся в отфильтрованном осадке нитрид алюминия разлагали при помощи гидроксида натрия, серной или плавиковой кислот и методом паровой дистилляции (метод Кейдаля, рисунок 5) переводили в аммиак, содержание которого измеряли стандартными методами [50]. Растворенный азот определяли разницей между общим азотом и азотом в составе AlN.

Несмотря на то, что метод Бигли широко применялся, предполагается, что данный метод не учитывает включения AlN меньше 10 нм, которые теряются при фильтрации раствора [51-53], а также могут частично растворяться в эфир-галогенном растворе [53-54]. Помимо этого, чем сложнее химический состав стали, тем менее показательными становятся результаты анализа.

Учитывая эти недостатки, Олсен и Зауэр пришли к выводу, что метод Бигли не может гарантировать точность полученных результатов [55]. Одним из основных ограничений применения этого метода является то, что он не позволяет надежно различить включения AlN от других нитридов, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , VN, TiN, ZrN, NbN [15, 55, 56].

Ввиду того, что эфир-галогеновый раствор не гарантирует полную экстракцию включений AlN, некоторые исследователи [51, 57-59] рассмотрели возможность применения электрохимического разделения. Для экстракции AlN были подобраны необходимые реагенты и соответствующие электрохимические ячейки [57, 59]. Однако требовалась крайняя

осторожность для удаления нежелательных фаз, таких как углерод. Как оказалось, электрохимическое разложение также не дает гарантии избежать тех же ограничений, что и метод Бигли. Кречмер [60] заключил, что методы

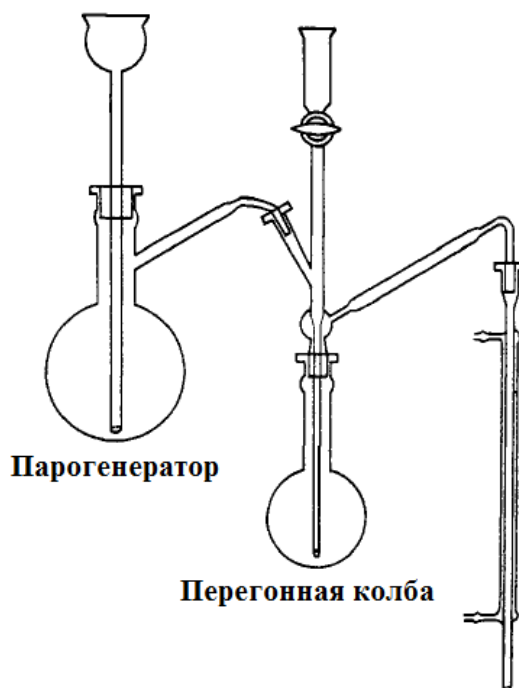


Рисунок 5. Аппарат Кейдаля для определения азота в эфир-галогенном осадке

электрохимического разложения недостаточно селективны и не позволяют количественно оценить содержание AlN в стали. Однако в работах Банди [61-63] метод с эфир-галогенным замещением нитридов был совмещен с методом дифференциального термического анализа с анализом отходящих газов (DTA-EGA). Этот метод позволил количественно и качественно определять фазовый состав нитридов в сталях содержащих несколько нитридообразующих элементов. Однако данный метод также не позволял точно определить количество AlN в стали из-за его растворения в процессе изоляции нитридов. Также этот метод требует большого количества времени для анализа и применение сложного аналитического оборудования.

### 1.5.2 Метод высокотемпературной водородной экстракции

В 1967 г. Олсен и Зауер [55] предложили метод, который позволил бы избежать влияния размеров нитридных включений на результаты анализа, не требовал разрушения матрицы и изоляции нитридов. Этот метод заключался в нагреве образца (в виде стружки) стали в токе водорода и получил название высокотемпературной водородной экстракции. Азот, диффундирующий из образца, реагирует с водородом и образует аммиак, который выносится из камеры и улавливается слабокислым раствором, после чего количественно определяется спектрофотометром [4, 54], ионоселективным электродом [64-66] или методом кондуктометрии [67]. В работе Дульски и Рейбека [68] было показано, что большое значение имеет выбор диапазона размеров частиц, анализируемой методом водородной экстракции стружки металла, при котором обеспечивается максимальное значение экстрагированного азота (рисунок 6). В работах [4, 65, 68] показано, что оптимальный размер частиц стружки, составляет 177-250 мкм, в работе [69] оптимальным размером стружки считали 300 мкм. При анализе стружки большего размера результаты плохо воспроизводятся. Также в работе [68] было отмечено, что оптимальная скорость подачи водорода составляет 130 мл/мин, температура определения свободного азота – 550-600° С. Однако, в последующих работах Хедриджа и Бейкера [54, 64], а также Кавамуры [65] отмечается, что оптимальная температура для экстракции растворенного азота составляет 450-500° С.

В работе [69] были определены основные источники ошибок, влияющие на результаты анализа: неоднородность образца и попадание в анализируемый образец частиц инструмента в процессе пробоподготовки.

В работе [66] было показано, что применение метода водородной экстракции возможно и при более высоких температурах для определения различных форм присутствия азота в металле, помимо растворенного.

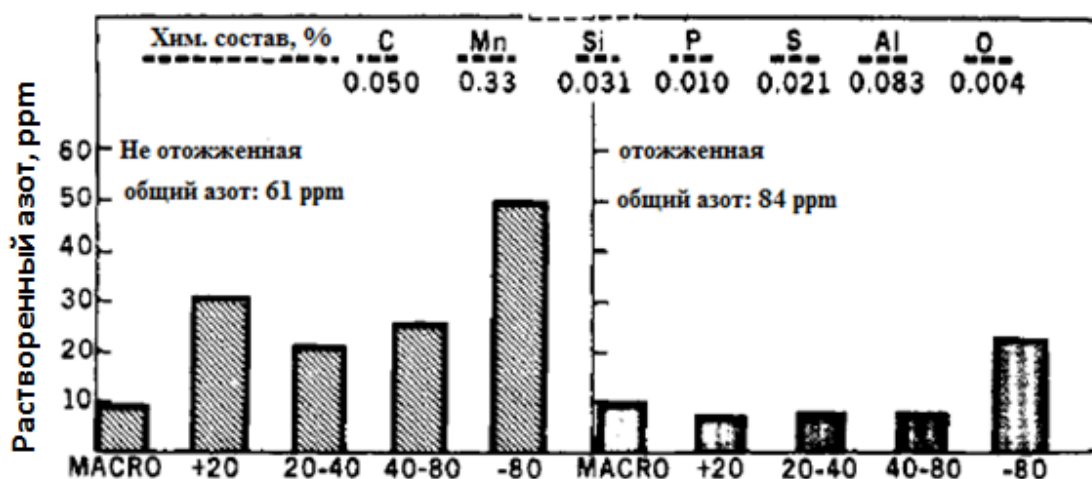


Рисунок 6. Зависимость концентрации растворенного азота от размера анализируемой стружки образца [68]

В работе [70] метод водородной экстракции применяли для определения характеристических температур диссоциации  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ . Было изучено поведение, как чистых нитридов, так и находящихся в стали с содержанием 3% Si. На примере нитрида алюминия было показано, что температуры диссоциации чистого  $\text{AlN}$  и находящегося в стали  $\text{Fe-3\%Si}$  отличаются, в виду увеличения произведения растворимости  $\text{AlN}$ . В связи с этим, применение метода водородной экстракции для определения азотсодержащих неметаллических включений в стали, содержащей несколько нитридообразующих элементов, сильно ограничено. К такому же выводу пришли авторы работы [54].

Большой вклад в развитие метода водородной экстракции внесли авторы работы [71]. В этой работе были проанализированы ванадиевые, хромистые и хромванадиевые стали, в составе которых был алюминий. Для проведения анализа была использована система с кондуктометрическим детектором. В работе было исследовано влияние процесса приготовления стружки на результаты анализа. Было показано, что с увеличением размера стружки доля свободного азота увеличивается, а азота в составе нитридов хрома – уменьшается. Авторы работы предположили, что это вызвано локальным перегревом стружки в процессе пробоподготовки и чем меньше размер

стружки, тем сильнее влияние перегрева. В работах Коха и Кречмера [72, 73] также было отмечено, что локальный перегрев может сильно влиять на результаты анализа. Также в работе [71] отмечено, что азот, выделившийся при температуре выше 600° С, не полностью связывается с водородом и частично образует молекулы азота, что приводит к занижению результатов определения.

Анализ литературных данных показывает, что метод высокотемпературной водородной экстракции является мощным инструментом для определения фазового состава азота в стали. Данные, полученные различными исследователями, о свободном азоте в стали хорошо коррелируют между собой, что говорит о надежности этой методики для анализа растворенного азота в стали. Однако, в случае определения нитридов в металле, данный метод ограничен, и позволяет получать надежные данные только для низколегированных сталей (содержащих ограниченное количество типов нитридообразующих элементов в составе стали). Помимо этого, проведение одного измерения занимает большое количество времени и составляет порядка 120 минут. Пробоподготовка также является достаточно трудоемкой, так как нужно минимизировать попадание частиц режущего инструмента в стружку образца и избегать локального перегрева стружки в процессе подготовки пробы.

### **1.5.3 Метод внутреннего трения**

Энергия колебаний твердого тела переходит в тепло, даже несмотря на полную изоляцию от окружающей среды. Подобный переход энергии с последующим затуханием колебаний свидетельствует о наличии внутреннего трения в материале.

Метод внутреннего трения основан на механическом, электромагнитном, электростатическом и т.д. возбуждении колебаний примесей внедрения в стальном образце. Атомы примесей внедрения,

концентрирующиеся у дислокаций, влияют на величину внутреннего трения металла; обнаружено, что внутренне трение металлов с примесями значительно ниже, чем внутреннее трение чистого материала [74]. При отсутствии напряжения внедренные в решетку металла атомы азота расположены беспорядочно, но после приложения напряжения происходит перераспределение атомов, что приводит к появлению пика внутреннего трения. Впервые этот эффект в железе, содержащем азот и углерод, наблюдал Снук (рис. 7) [75]. Массовый процент азота в растворе внедрения прямо пропорционален высоте пика Снука, в работе [76] был экспериментально определен коэффициент пропорциональности (K), после чего стало возможно рассчитать количество растворенного в металле азота.

На рисунке 8 показана схема установки для проведения анализа методом внутреннего трения с перевернутым крутильным маятником. Концы образца закрепляются между двумя вертикальными стержнями. Верхний стержень, подвешен на шкив и уравновешен противовесом; нижний – зафиксирован.

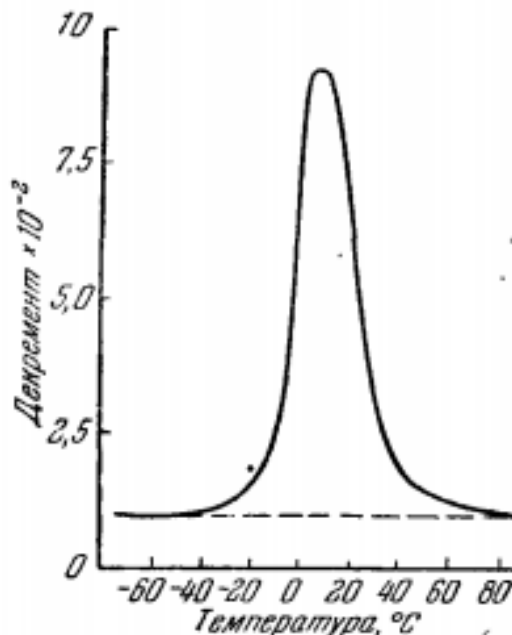


Рисунок 7. Пик внутреннего трения в Fe-0,06% N. Пунктиром показано внутреннее трение железа без содержания азота и углерода [75].

На катушку подается переменное напряжение и создается магнитное поле, которое заставляет крутиться магнит, прикрепленный к верхнему стержню, который, в свою очередь, передает крутящий момент на образец. Луч лазера проецируется на зеркало, закрепленное на верхнем стержне, и отражается на фотоэлемент, который по движению луча лазера определяет перемещение образца. На выходе получают данные о крутящем моменте и смещении образца, внутренне трение определяется с помощью преобразования Фурье [77]. Определение растворенного азота в стали методом внутреннего трения имеет несколько серьезных недостатков. К ним относится высокий уровень аналитического шума, недостаток эталонных образцов для контроля правильности получаемых результатов, чувствительность к вибрациям внутри и снаружи лаборатории, влияние марганца на пики азота и перекрытие пиков углерода и азота [78, 79].

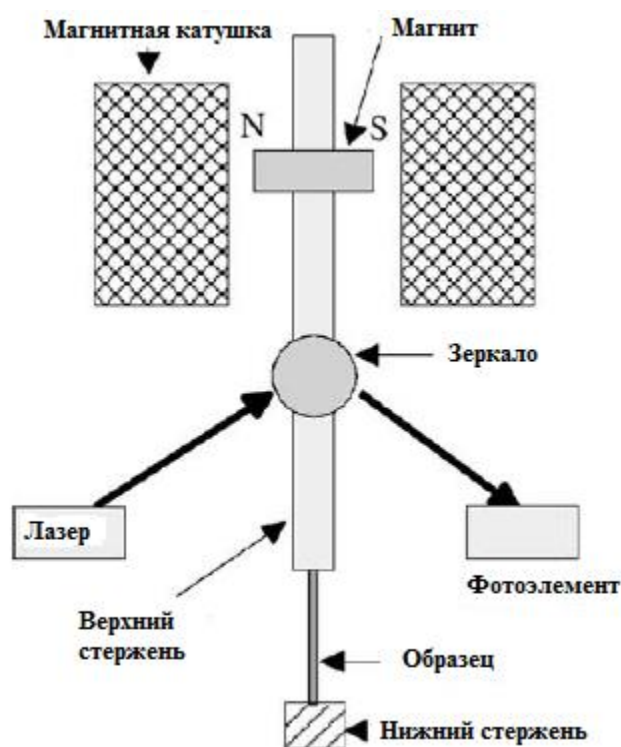


Рисунок 8. Схема установка для проведения анализа методом внутреннего трения [77]



### 1.5.4 Метод термоЭДС

Метод термоЭДС это метод, при котором возникает ЭДС при приложении градиента температур к двум соединенным друг с другом образцам металла [80, 81], вследствие эффекта Зеебека (рисунок 9).

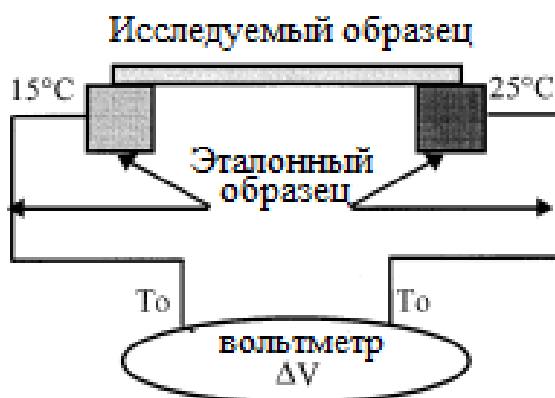


Рисунок 9. Схематическое представление эффекта Зеебека

Если в цепи, сформированной двумя металлами А (например чистое железо) и Б (исследуемый образец), соединения находятся при разных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то на краях металла А, имеющих температуру  $T_0$ , возникает напряжение  $(V_1 - V_2)$ . Это напряжение зависит от природы металлов А и Б и температур  $T_1$  и  $T_2$ . Данный метод является очень чувствительным к электронным или упругим изменениям решетки металла вызванными термообработкой или деформацией [82]. Соединения, находящиеся в твердом растворе, оказывают сильное влияние на величину термоЭДС в зависимости от их состава. В случае, когда примеси в металле являются когерентными или полу-когерентными они оказывают сильное влияние на величину термоЭДС, и, наоборот, если примеси не когерентны [83]. В процессе формирования включений в металле наблюдается возникновение термоЭДС, что связано со снижением содержания легирующих элементов в твердом растворе [84, 85].

Исходя из закона Гортера-Нордхейма [80], изменение термоЭДС пропорционально концентрации элемента в твердом растворе (при его концентрации  $<10^{-1}$  атомных %):

$$\Delta S_{\text{ТВ.р-р}} = \sum K_i [i]_{\text{ТВ.р-р}} \quad (6)$$

где  $\Delta S$  – термоЭДС в твердом растворе,  $[i]_{\text{ТВ.р-р}}$  – концентрация элемента в твердом растворе (в матрице),  $K_i$  – коэффициент связывающий концентрацию элемента в растворе и его влияние на термоЭДС в железе.

В работе [86] был проведен эксперимент по определению свободного азота в низкоуглеродистой стали методом термоЭДС. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 10.

На каждой стадии проводили измерение величины термоЭДС. Количество свободного азота, соответствующего  $\Delta S_a$  рассчитывали, через разницу между термоЭДС на последних двух стадиях, с учетом остаточного углерода в твердом растворе:

$$\Delta S_a = \Delta S_a(N) + \Delta S_a(C) \quad (7)$$

$$\Delta S_a(N_{\text{св}}) = k_N [N_{\text{св}}] \quad (8)$$

где  $\Delta S_a(C, N)$  – термоЭДС растворенного углерода и азота, соответственно,  $k_N$  – коэффициент пропорциональности равный, по различным источникам, 20, 25, 30 нВ/К [86]. Авторы этой работы получили хорошую сходимость результатов, полученных методом термоЭДС, с результатами, полученными другими методами (метод Бигли, водородной экстракции). Согласно данным авторов этой работы время одного измерения занимает порядка 5-ти часов.

Авторы работы [84] показали возможность применения метода термоЭДС для количественного определения AlN в сплавах на основе железа.

Метод термоЭДС является мощным исследовательским инструментом, но его применение для потокового определения свободного и связанного в нитриды азота сильно ограничено, ввиду отсутствия точных данных о константах пропорциональности. К очевидным минусам также относится высокая продолжительность анализа. Результаты, полученные методом термоЭДС, не являются достаточно надежными [76].



Рисунок 10. Схема проведения эксперимента с применением метода термоЭДС [86].

### 1.5.5 Определение нитридов в стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Одним из современных и перспективных методов определения неметаллических включений в стали, в том числе и нитридов, является метод

атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с искровым возбуждением. Схематично принцип данного метода представлен на рисунке 11.

Впервые для этой задачи этот метод был применен в 1976 году [87]. В результате такого анализа получают спектр пиков различной интенсивности, которые могут быть отнесены к различным типам неметаллических включений. Огромный интерес при аналитической оценке искрового разряда представляет стандартное отклонение линии интенсивности излучения.

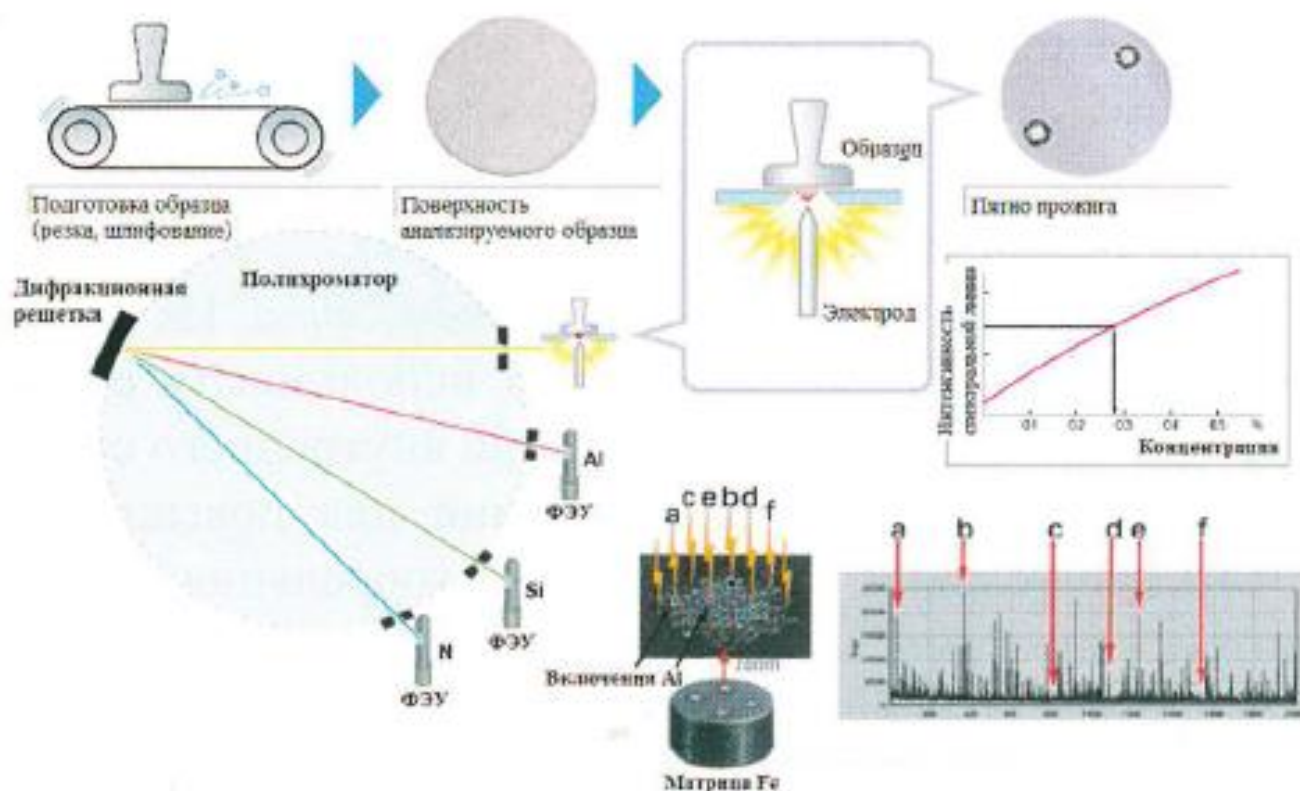


Рисунок 11. Принцип атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением [88].

Если флуктуации интенсивности соответствуют нормальному распределению (распределение Гаусса), стандартное отклонение для  $N$  искр соответствует:

$$S_i = \frac{S_{sse}}{\sqrt{N}} \quad (9)$$

где  $S_{sse}$  – стандартное отклонение единичной искры. Соответственно для снижения ошибки аналитического измерения необходимо понимание механизмов, регулирующих флуктуации единичной искры.

Существуют различные подходы к оценке интенсивности эмиссии возбужденной искрой (спектрометрия единичных искр). В работах Имамуры [87-90] был предложен алгоритм распределения импульса (PDA) для разделения растворенного и связанного алюминия в стали, однако в данных работах представлена не достаточно детальная информация. В последующие годы данный алгоритм был подробно описан в работах [91-93]. Помимо PDA также разработаны алгоритмы интегрирования пиков (PIM) [94] и SparkDAT [95].

Главным недостатком методов PDA и PIM заключается в том, что оба эти метода не достаточно полно учитывают явления возбуждения и испарения неметаллических включений по отношению к их размеру и количеству. Метод PIM заключается в разложении интегрированного сигнала искры (в течение первых сотен искровых разрядов), полученного с фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), на каналы, соответствующие элементу во включении [96]. В зависимости от параметров источника возбуждения искры и от шероховатости поверхности, а также от электрических свойств структуры металла, ряд первых искр может привести к диффузионному возбуждению и исключаются. Таким образом, количественное определение не является надежным, и данный алгоритм является очень специфичным для АЭС с искровым возбуждением.

Метод PDA и Алгоритм Spark-DAT основаны на разделении интенсивности сигнала ФЭУ на два класса: пики высокой интенсивности, относящиеся к неметаллическим включениям, и пики низкой интенсивности, которые относят к металлической матрице. Данные алгоритмы осуществляют сбор и обработку сигнала каждой искры по отдельности. Учитывая, что единичная искра бьет в очень не большую площадь образца,

результатирующие импульсы излучения содержат информацию о локальном составе исследуемого материала. Предполагается, что равномерно распределенные элементы в пробе должны вызывать нормально распределённые значения интенсивности в процессе интеграции тысяч искр. Когда искра попадает в область, содержащую неметаллическое включение, появляются пики высокой интенсивности (соответствующие элементам, входящим в состав включения), в случае, если включение достаточно велико (и если концентрация элемента во включении больше, чем в матрице), что было доказано в работе [97]. Интенсивность пика считается аномально высокой, если она больше, чем пороговое значение, которое определяется как некоторое количество стандартных отклонений выше нормального среднего значения. Значения аномально высоких интенсивностей, т.е. пиков, появляются на каналах, измеряющих элементы, из которых состоят включения. Однако, сигнал, получаемый от включений малого размера, находится ниже предела обнаружения и не регистрируется как включение [98]. Приведенный ниже рисунок 12 отображает данное явление.

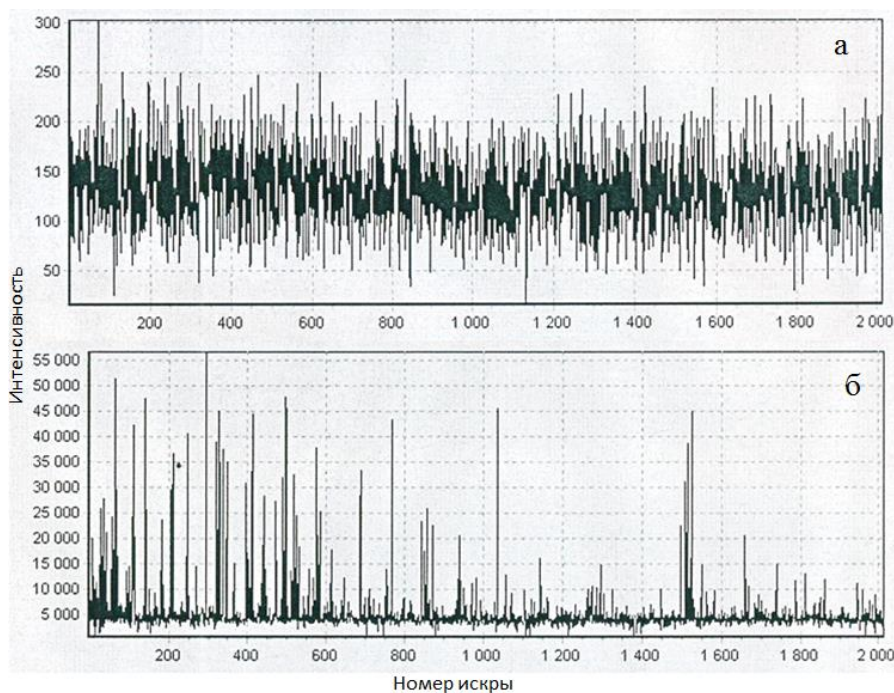


Рисунок 12. Пример спектральных линий искрового АЭС, а) чистое железо  
б) рельсовая сталь [99]

Помимо применения искровой атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа неметаллических включений, широко известен метод оптической спектрометрии с лазерно-индуцированной плазмой (laser-induced plasma spectrometry или LIPS) [100-103]. Принцип детектирования неметаллических включений, при использовании метода LIPS, тот же, что и при применении искрового АЭС: пики высокой интенсивности соответствуют включениям, низкой – элементам, растворенным в матрице металла.

В противоположность искровым разрядам, лазерная плазма может быть индуцирована с высокой точностью, порядка 0,3 мкм [98], простым фокусированием лазерного луча. Пространственное разрешение зависит от длины волны, длительности импульса, давления и окружающей среды [104].

Описанные методы определения неметаллических включений являются очень мощными и перспективными инструментами, позволяющими одновременно получить картину о составе и количестве неметаллических включений в стали. Однако, для этого требуется технически сложное и дорогостоящее оборудование. К недостаткам данного метода определения неметаллических включений можно отнести недостаточную чувствительность, воспроизводимость результатов и неоднозначность количественной интерпретации результатов [91]. Также, в настоящий момент, результаты полученные данными методами не являются достаточно надежными, ввиду отсутствия стандартных образцов для калибровки оборудования.

#### **1.5.6 Метод высокотемпературной экстракции в токе несущего газа.**

Наряду с атомно-эмиссионной спектроскопией перспективным методом для определения фазового состава азота является метод высокотемпературной экстракции в несущем газе, получившим развитие в 70-е годы прошлого века. Данный метод позволяет проводить фракционный анализ газообразующих примесей (фракционный газовый анализ - ФГА) в

металлах и сплавах. Работа Шмелева [105], посвященная применению метода высокотемпературной экстракции в несущем газе для определения температур восстановления оксидов и диссоциации нитридов в сплавах на основе железа, является одной из первых. В дальнейшем, в работах Ортса [106, 107], был описан метод ФГА оксидов при линейном нагреве в графитовом тигле в токе газа-носителя.

Метод ФГА основан на различии термодинамической прочности оксидов, при карботермическом восстановлении, и нитридов, при их диссоциации, в насыщенном углеродом расплаве. При нагреве расплава (образца) присутствующие в металле оксиды восстанавливаются углеродом с образованием оксида углерода [108]. Выделившийся СО детектируется с помощью детектора инфракрасного поглощения (ИК-ячейка). Азот, выделившийся при диссоциации нитридов в расплаве в процессе анализа, определяется с помощью катарометра (детектора теплопроводности).

Главным препятствием, в развитии этого метода, было то, что получаемые кривые газовыделения (эвалограммы) имеют сложную форму из-за наложения друг на друга пиков и влияния аналитического и инструментального шумов [109]. Для разрешения этой проблемы были предложены методы [108, 110] разделения получаемых кривых газовыделения на спектры исходных пиков. В работе [111] описан принцип разбивания кривой экстракции азота на пики. В ходе анализа, методом высокотемпературной экстракции в несущем газе, при линейном нагреве, фиксируется кривая выделения азота в зависимости от температуры (кривая 2 на рис. 13), которая отражает количество выделившегося азота в единицу времени  $dN_2/dt = f(T)$ . С помощью второй производной (кривая 3 на рис. 13) можно определить начало и конец процесса экстракции различных нитридов. По первой и второй производным выделяются отдельные фракции из спектра, рассекая интегральную кривую по каждому минимуму и в каждой



точке перегиба (пунктирные линии 4 на рис. 13). Площадь под кривой (заштрихованная область 5 на рис. 13) соответствуют концентрации азота.

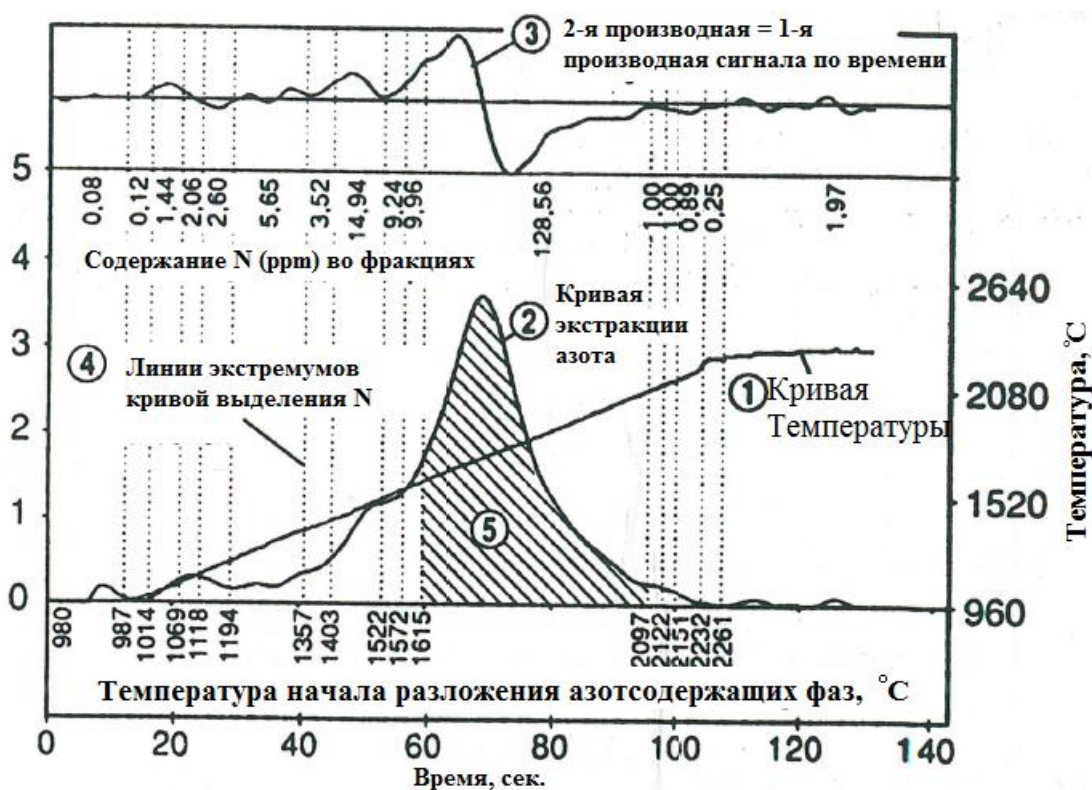


Рисунок 13. Кривая экстракции азота из образца стали [111]

В настоящее время этот метод широко применяется для определения оксидных включений в сталях и сплавах [112-114]. Для обработки получаемых эвалограмм [115] и идентификации оксидных включений [110] было разработано соответствующее программное обеспечение OxSep.

На рисунке 14 представлен пример кривой газовыделения кислорода полученной методом ФГА и обработанной с помощью программного обеспечения OxSep. Пунктирная линия представляет собой исходную кривую после учета холостой поправки. Как видно из рисунка каждый пик соответствует определенному типу оксида и характеризуется температурами начала ( $T_n$ ) и максимума ( $T_{max}$ ) газовыделения.

Применение этого метода совместно с программой OxSep позволяет получить картину о фазовом составе кислорода в металле с высокой

точностью и воспроизводимостью результатов. Однако, при определении фазового состава нитридов данное программное обеспечение не позволяет получить точные данные о характеристических температурах диссоциации нитридов.

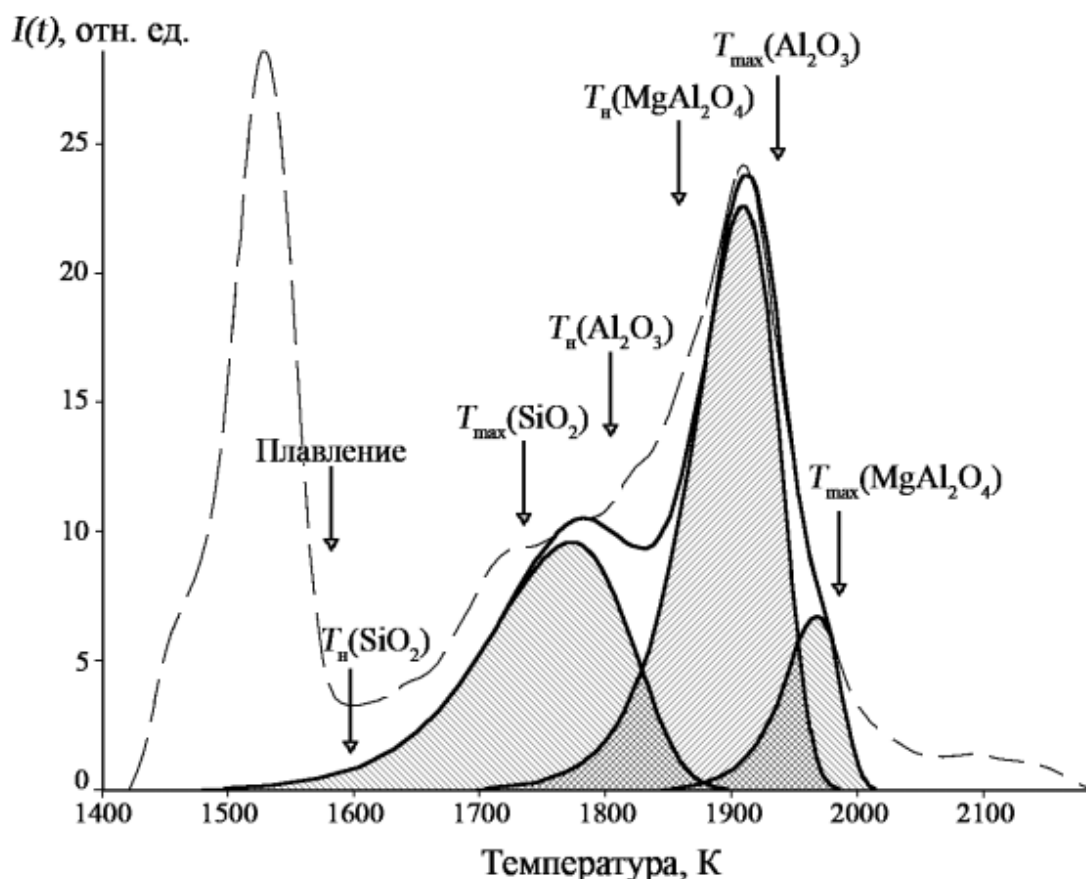


Рисунок 14. Результаты ФГА образца шарикоподшипниковой стали [109].

Диссоциация нитридов, находящихся в объеме металла, при повышении температуры может протекать с участием углерода и без него. В случае протекания диссоциации нитрида, образованного карбидообразующим элементом, с участием углерода, температура его диссоциации будет постоянной и независимой от состава сплава, так как  $p_{N_2} = \text{const}$  в системе анализатора [116], а активность углерода принимается равным 1, в условиях насыщенного углеродом расплава. Протекание диссоциации нитридов по представленным механизмам невозможно ввиду

низкого парциального давления чистых нитридов металла (значительно ниже 1 бар), но благодаря применяемому, в качестве несущего газа, гелию давление азота в печи настолько сильно понижено, что диссоциация нитридов может протекать по описанным механизмам при температурах выше 1000 °С. В работе [117] утверждается, что протекание диссоциации без участия углерода, в условиях метода высокотемпературной экстракции в несущем газе невозможно. В этой же работе говорится о невозможности фракционирования нитридов в ходе анализа ввиду наложения пиков различных нитридов друг на друга. К аналогичному выводу пришли авторы работы [111]. В работе [118] было проведено сопоставление данных полученных при определении азотсодержащих фаз в сплавах на основе железа двумя разными методами: высокотемпературной водородной экстракции и высокотемпературной экстракции в несущем газе. Полученные данные о нитридах хрома, ванадия и алюминия двумя методиками хорошо согласуются между собой. Однако, авторы работы пришли к выводу, что возможность определения фазового состава азота в сплавах на основе железа методом высокотемпературной экстракции представляется не всегда возможным (в зависимости от состава сплава), ввиду возможности наложения пиков различных нитридов. Также в этой работе говорится о невозможности определения свободного азота методом высокотемпературной экстракции одновременно с ФГА нитридов.

Таким образом, не смотря на противоречивые данные о возможности применения метода высокотемпературной экстракции в токе несущего газа для определения фазового состава азотсодержащих фаз, видится актуальным его дальнейшее развитие в этом направлении. Этот метод отлично себя зарекомендовал при фракционном анализе оксидных неметаллических включений в сталях и сплавах, как надежный и экспрессный. Применение данного метода для проведения ФГА азота, несомненно, ограничено и подходит не для всех марок сталей и не всегда позволяет получить полную картину о фазовом составе азота в металле. Однако, предполагается

возможность его применения для определенных марок стали как селективный метод определения отдельных нитридов в составе стали, таких как, например, нитрид алюминия в электротехнических или нитрид титана в сталях для железнодорожных колес и рельсов.

### **1.5.7 Методы оптической и электронной микроскопии**

К аналитическим методам качественной и количественной оценки азотсодержащих соединений в стали можно отнести методы оптической, электронной и просвечивающей микроскопии. Все эти методы весьма успешны, но у каждого из них есть свои ограничения в применении (например, разрешение оптического микроскопа не позволяет определять включения менее 2 мкм). Эти методы достаточно трудоемки, требуют большого количества времени для анализа, а в случае просвечивающей электронной микроскопии, требуется сложная пробоподготовка образца (подготовка реплик и фольг).

В работе [119], на примере оксидных включений была выявлена зависимость относительной ошибки определения объемной доли включений от исследуемой площади шлифа (рисунок 15). Так, для получения относительной ошибки  $\approx 15\%$ , необходимо оценить площадь шлифа равной  $1200 \text{ мм}^2$ , и при оценке площади менее  $7350 \text{ мм}^2$  целесообразно применять дополнительные методы оценки объемной доли неметаллических включений из-за высокой относительной ошибки определения.

Таким образом, количественная оценка азотсодержащих фаз методами микроскопии не целесообразна для контроля качества металла, ввиду их продолжительности и не показательности получаемых данных.

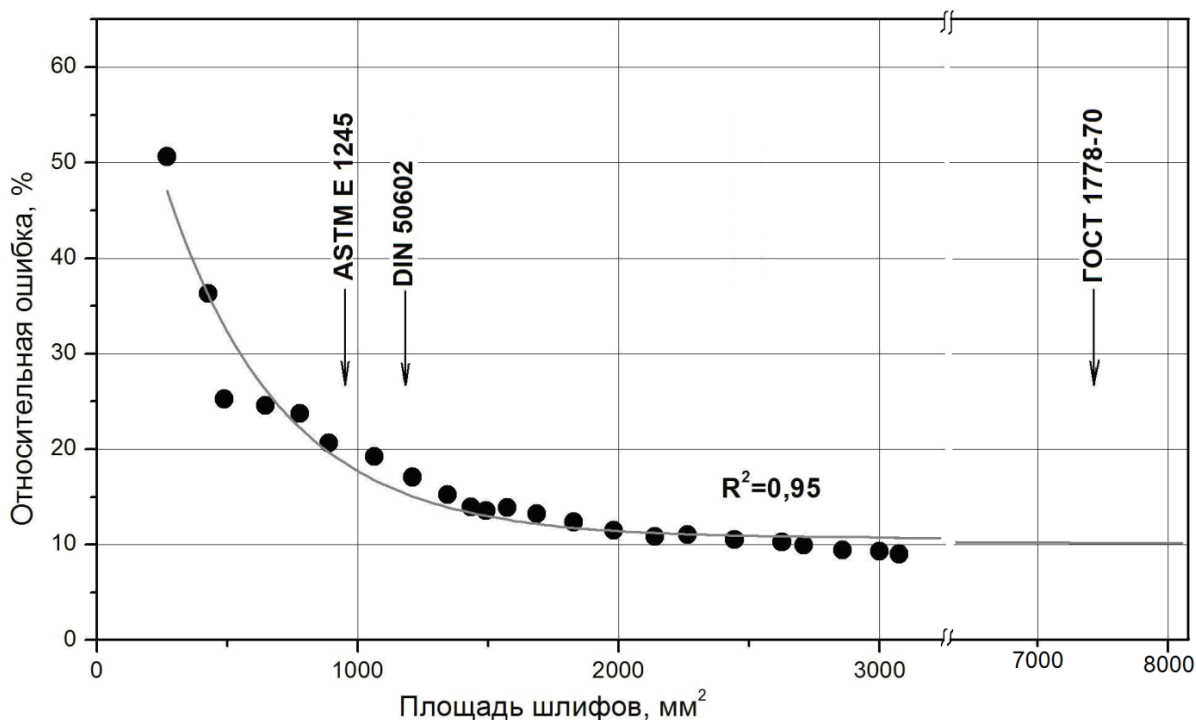


Рисунок 15. Зависимость относительной ошибки определения объемной доли недеформируемых оксидных включений от площади шлифов [119].

## 1.6 Выводы по аналитическому обзору литературы и постановка задачи

1. Азот оказывает существенное влияние на механические и физические свойства стали в зависимости от формы его присутствия в металле. Наличие свободного азота приводит к повышению прочности и предела текучести, снижает пластические свойства металла. Нитриды железа оказывают влияние на магнитные свойства металла. Нитриды могут выступать в качестве ингибиторной фазы и приводить к измельчению зерна. В рельсовой и колесной стали нитриды титана могут быть причиной возникновения контактно-усталостных дефектов.

2. В настоящее время не существует экспрессного и надежного метода определения фазового состава азота в стали. В связи с чем, является актуальным развитие направления фракционного анализа азота в сталях и сплавах. К перспективным методам можно отнести метод атомно-

эмиссионной спектрометрии и метод высокотемпературной экстракции в несущем газе.

3. Ввиду недостаточной чувствительности и неоднозначности количественной интерпретации результатов получаемых методом АЭС в данной работе предполагается развитие метода высокотемпературной экстракции в несущем газе для анализа фазового состава азота в стали, как хорошо зарекомендовавшего себя при фазовом анализе оксидных включений в сталях и сплавах.

4. Учитывая то, что существующие методы определения растворенного азота хоть и позволяют получать воспроизводимые данные о его содержании в металле, но требуют большого количества времени для анализа. Данный факт не позволяет применять данные методы для контроля качества металла в условиях завода. Поэтому, необходимо разработать экспресс-методику определения растворенного азота, позволяющую в короткие сроки и с высокой точностью определить его содержание в металле.

## **Глава 2. Применение метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле для количественного определения нитридов титана и алюминия в рельсовой стали**

Во 2-ой главе была рассмотрена применимость метода высокотемпературной экстракции для определения количества азота, растворенного в матрице металла. Во многих работах (см. пункт 1.5.6) было показано, что этот метод широко применяется при качественном и количественном определении оксидных включений в сталях и сплавах. Поэтому, актуально развитие метода для определения фазового состава азотсодержащих соединений. Основным препятствием в этом является отсутствие данных о температурах диссоциации различных нитридов в насыщенном углеродом расплаве и неоднозначности получаемых в результате анализа данных.

В работе были исследованы образцы рельсовой стали промышленных плавок производства ОАО «НТМК». Для исследования был применен газоанализатор ТС-600, в основе которого лежит метод высокотемпературной экстракции в токе несущего газа. Химический состав исследованных образцов представлен в таблице 1. Были проведены расчеты температур начала диссоциации  $TiN$  и  $AlN$  в насыщенном углеродом расплаве. Для отработки методики идентификации пиков принадлежащих нитридам титана и алюминия были выплавлены и исследованы модельные сплавы системы  $Fe-Al-Ti-N$ . Произведен термодинамический расчет количества азотсодержащих фаз с помощью программы Thermocalc. Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными, получена удовлетворительная сходимость.

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов рельсовой стали

№	C	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Ca	Cu	P	S	O	N
535569	0,78	0,4	0,92	0,043	0,005	0,025	0,003	0,042	0,0006	0,006	0,014	0,012	0,001	0,0045
516538	0,79	0,36	0,9	0,049	0,0045	0,024	0,003	0,044	0,0009	0,006	0,017	0,008	0,0013	0,0055
516231	0,76	0,36	0,8	0,047	0,006	0,025	0,002	0,038	0,0007	0,007	0,017	0,002	0,00103	0,00608
525122	0,75	0,34	0,8	0,046	0,005	0,026	0,002	0,033	0,001	0,006	0,012	0,006	0,0013	0,0051
534989	0,8	0,41	0,83	0,047	0,006	0,02	0,003	0,033	0,001	0,006	0,01	0,005	0,001	0,0065
516306	0,78	0,37	0,97	0,101	0,005	0,028	0,003	0,065	0,0011	0,025	0,01	0,009	0,0018	0,0049
516419	0,79	0,39	0,95	0,106	0,0048	0,024	0,003	0,067	0,0012	0,009	0,008	0,008	0,0009	0,0036
516481	0,76	0,38	0,87	0,042	0,0042	0,02	0,003	0,036	0,0009	0,006	0,011	0,01	0,00116	0,00352
630891	0,6	0,37	0,79	0,053	0,007	0,022	0,002	0,025	0,0011	0,009	0,013	0,007	0,00095	0,0039
612177	0,78	0,4	0,9	0,055	0,005	0,017	0,003	0,056	0,001	0,007	0,012	0,007	0,00134	0,00635
631415	0,75	0,38	0,9	0,056	0,005	0,017	0,003	0,058	0,0015	0,011	0,016	0,008	0,00151	0,00577
630627	0,77	0,35	0,9	0,048	0,005	0,018	0,002	0,058	0,0005	0,008	0,014	0,013	0,00131	0,00642
611792	0,76	0,35	0,93	0,047	0,0033	0,03	0,002	0,04	0,0005	0,005	0,01	0,015	0,00118	0,0064
833664 T	0,75	0,38	0,94	0,049	0,004	0,03	0,003	0,037	0,0005	0,005	0,013	0,013	0,00116	0,00323
813722 T	0,77	0,38	0,95	0,05	0,004	0,025	0,002	0,035	0,0012	0,005	0,011	0,014	0,0012	0,00176
833618 T	0,76	0,4	0,96	0,051	0,004	0,016	0,002	0,034	0,0007	0,006	0,009	0,009	0,00155	0,00477
514422	0,75	0,36	0,8	0,046	0,006	0,019	0,003	0,037	0,0005	0,007	0,009	0,009	0,0013	0,005
515423	0,75	0,38	0,81	0,046	0,007	0,028	0,003	0,036	0,0005	0,009	0,014	0,004	0,0015	0,0041
524189	0,78	0,34	0,81	0,045	0,005	0,025	0,003	0,035	0,0005	0,005	0,008	0,015	0,00175	0,005 40



## 2.1 Выплавка модельных сплавов

Для подтверждения соответствия расчетных температур начала диссоциации нитридов экспериментальным данным, были выплавлены и проанализированы модельные сплавы системы Fe-Al-Ti-N. Для выплавки использовали вакуумно-индукционную печь мощностью 20 кВт фирмы Leybold Heraeus (рисунок 16). В качестве шихтовых материалов использовали карбонильное железо, иодидный титан, алюминий марки А0, в качестве раскислителя применяли графит. Выплавку проводили в корундизовых тиглях. В начале плавки в корундизовый тигель загружали брикетированное и порошковое карбонильное железо, средняя масса завалки составляла 450 гр. После этого осуществляли набор вакуума до остаточного давления в 1 мбар. Затем запускали печь и плавно поднимали мощность до 20 кВт. По расплавлению металла, для предотвращения образования оксидов титана и алюминия в процессе кристаллизации металла, через загрузочный шлюз давали графит для раскисления металла. Загрузка графита проходила порционно, для предотвращения закипания и выплескивания металла: 1-я и 2-я порция  $\approx 1$  гр, 3-я -  $\approx 2$  гр. Время подачи следующей порции графита определяли визуально по моменту прекращения кипения расплава. По окончании раскисления, вакуумный насос отключали и подавали в камеру печи аргон до 0,1 атм. После чего, не погружая в расплав, через фурму давали азот с расходом в 8 л/мин в течение 6-12 мин. После окончания продувки азотом в металл вводили от 0,07 до 10 гр. алюминия и до 0,005 гр. титана, в зависимости от требуемого химического состава. После добавки легирующих элементов подачу азота постепенно снижали и подавали в камеру аргон до 1 атм и выключали печь. Кристаллизация расплава проходила в печи в атмосфере аргона. Химический анализ выплавленных сплавов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом GDS-850А фирмы Лесо. Содержание газов в металле определяли с помощью газоанализатора ТС-600. (таблица 2).

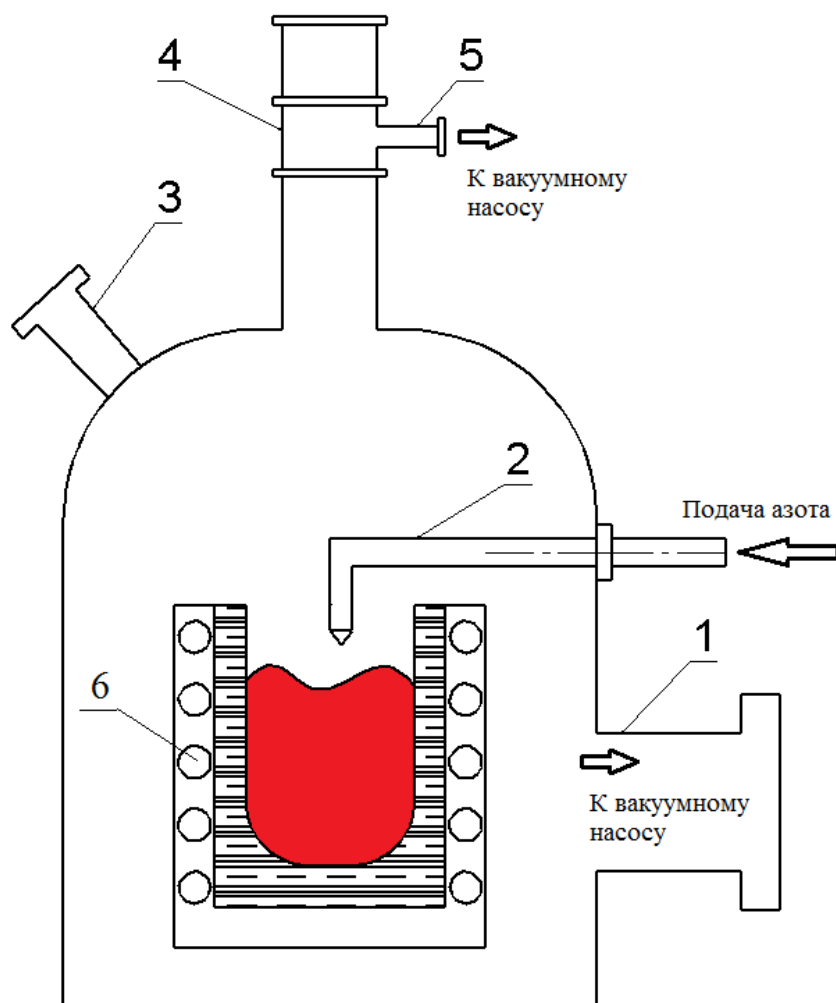


Рисунок 16. Схема вакуумно-индукционной печи фирмы Leybold Heraeus.

1 - тракт для откачки газов из печи, 2 – фурма для подачи азота, 3 – смотровое окно, 4 – шлюз для подачи шихты, 5 – тракт для откачки газов из шлюза, 6 - индуктор

Таблица 2. Химический состав модельных сплавов масс. %

№	C	Si, Mn	Al	Ti	O	N
1	0,61	<0,05	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

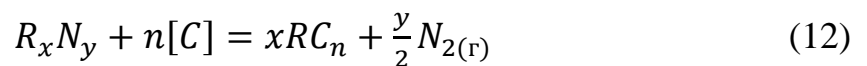
## 2.2 Термодинамический расчет температур диссоциации нитридов в насыщенном углеродом расплаве.

Фракционный газовый анализ азота заключается в линейном нагреве образца ( $\approx 2$  град/сек) в графитовом тигле в потоке несущего газа. В основе аналитического разделения лежит разница в термодинамической прочности различных нитридов. Реакция диссоциации нитридов в насыщенном углеродом расплаве в условиях газоанализатора ТС-600, может протекать по двум реакциям:



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

$$\Delta G_{R_xN_y} = \Delta G_{R_xN_y}^0 + \frac{1}{2}RT \ln(P_{N_2}) \quad (11)$$



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

$$\Delta G_{R_xN_y+C} = \Delta G_{R_xN_y+C}^0 + RT \ln[Ti] + \frac{1}{2}RT \ln(P_{N_2}) \quad (13)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции,  $a$  – активность компонента в расплаве,  $p_{N_2}$  - парциальное давление азота в системе равное 1,85 атм [116]. Значения активностей нитрида  $R_xN_y$  и углерода можно принять равными единице для насыщенного углеродом расплава.

На рисунке 17 представлен пример кривой газовой выделения азота из образца рельсовой стали в процессе высокотемпературной экстракции в несущем газе. Кривая на рисунке 17 была разделена на пики с помощью оригинального программного обеспечения OxSep [115], в котором заложены алгоритмы разделения исходной кривой на серию пиков, описанные в работе [120]. Площадь под каждым пиком определяет количество азота в составе азотсодержащих соединений определенного типа. Каждый пик под кривой характеризуется температурой начала ( $T_b$ ) и температурой максимума ( $T_m$ ).

Температура начала пика газовой выделения является температурой начала диссоциации нитрида в реакционной зоне газоанализатора. Для оценки реальной температуры диссоциации нитрида, нужно рассматривать эту реакцию с точки зрения равновесия.

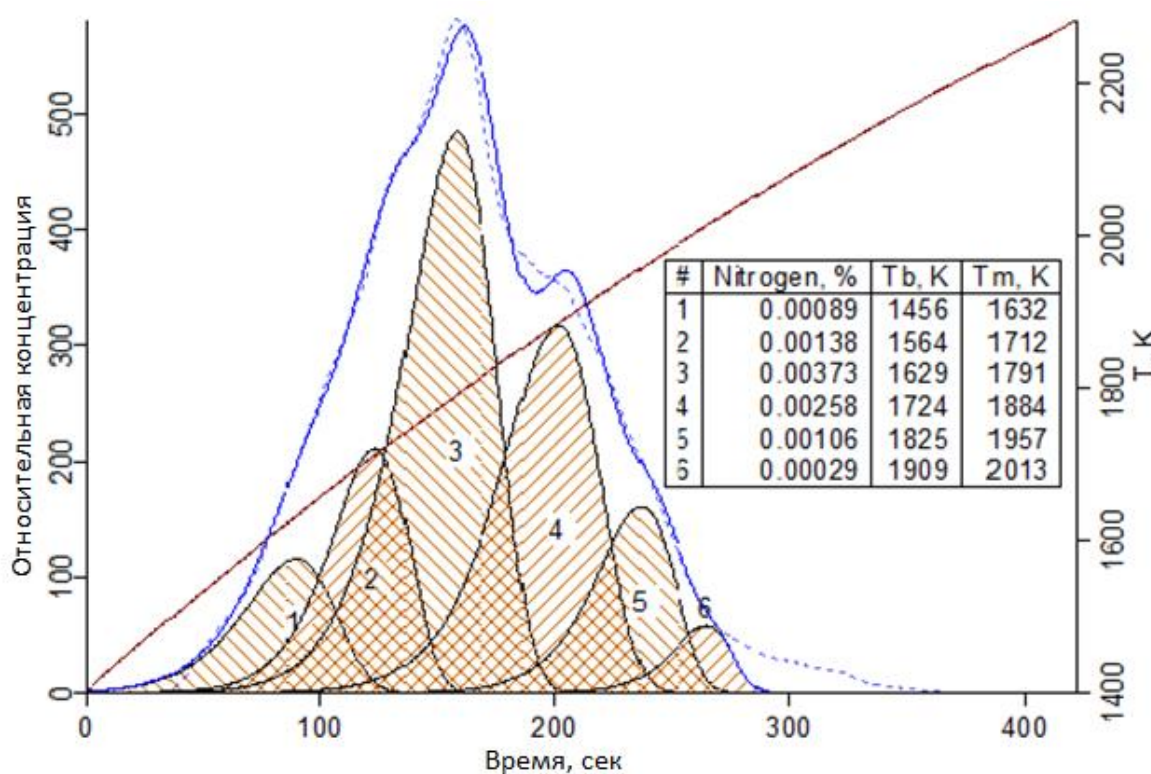


Рисунок 17. Кривая газовой выделения азота в рельсовой стали

Поскольку для реакции (10) свободные энергии образования чистых элементов равны нулю, то энергия Гиббса будет равна:

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

Подставив в уравнение (14) значения констант равновесия уравнений (10) или (12) можно получить выражение для температуры начала диссоциации  $T_b$  нитрида в аналитическом расплаве:

$$T_b = \frac{\Delta H_{R_x N_y}^0}{\Delta S_{R_x N_y}^0 - R \cdot \ln(a_R^x \cdot \sqrt[p_{N_2}]{p_{N_2}^y})} \quad (15)$$

$$T_b = \frac{\Delta H_{R_x N_y}^0}{\Delta S_{R_x N_y}^0 - R \cdot \ln(\sqrt[p_{N_2}]{p_{N_2}^y})} \quad (16)$$

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

$$\ln \gamma_R = \ln \gamma_R^0 + \varepsilon_R^C \cdot X_C^{\text{нас}} + \sum \varepsilon_R^j \cdot X_j \quad (17)$$

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)  $\gamma_{Ti}^0 = 0,076$  [121],  $\gamma_{Ti}^0 = 0,049$  [122],  $X_C^{\text{нас}}$  – мольная доля углерода в насыщенном углеродом расплаве с учетом влияния элементов сплава [109]:

$$X_C^{\text{нас}} = X_{C(Fe)}^{\text{нас}(T)} + \sum \omega_C^j \cdot X_j \quad (18)$$

где  $\omega_C^j$  - параметр взаимодействия углерода в насыщенном углеродом расплаве, учитывающий влияние элемента на предельную растворимость углерода в расплаве (параметр Шенка),  $X_{C(Fe)}^{нас(T)}$  – температурная зависимость растворимости углерода в железе. Параметры взаимодействия Шенка используемые в расчетах данной работы представлены в таблице 3, параметры взаимодействия по Вагнеру в таблице 4.

Таблица 3. Параметры Шенка [123]

C	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Ca	Cu	P	S
-	0,027	-0,003	0,004	0,018	-0,005	-0,016	-0,011	-	0,006	0,028	0,034

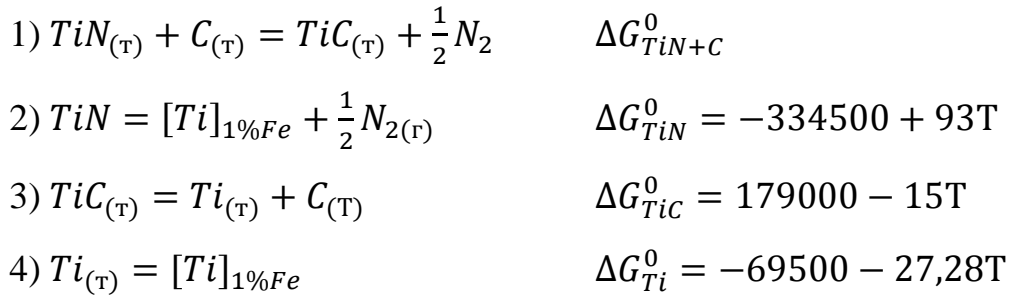
Таблица 4. параметры взаимодействия по Вагнеру [124]

i	j													
	C	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Ca	Cu	P	S	O	N
Al	8,2	6,44	-2,9	1,93	6,4	0,8	0,04	1,02	-5,5	-4,37	3,26	4,39	-6,34	-2,73
Ti	-8,6	243	-9,7	-6,71	0,04	3,03	8,43	6	-10,5	-6,26	-8	-11,3	-61	-155

Таким образом, при протекании реакции нитрида, образованного карбидообразующим элементом, с углеродом (в условиях насыщенного углеродом расплава) температура начала диссоциации нитрида будет определяться только парциальным давлением азота в системе.

В данной работе был рассмотрен процесс диссоциации нитридов AlN и TiN в насыщенном углеродом расплаве. Для AlN процесс диссоциации будет протекать по реакции (10), так как алюминий не является карбидообразующим элементом. Для TiN диссоциация может протекать по обоим реакциям (10) и (12) в зависимости от концентрации титана в сплаве. Для определения механизма диссоциации в работе была определена критическая концентрация титана ( $[Ti]_{кр}$ ) в металле выше которой процесс диссоциации идет по реакции (12). Была построена зависимость критической концентрации титана в сплаве от температуры. Стандартное изменение

энергии Гиббса для реакции (10) составляет  $\Delta G_{TiN}^0 = -334500 + 93T$  [125], для реакции (12):



Вычитая из уравнения 2 уравнения 3 и 4, получим значения изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{TiN+C}^0 = \Delta G_{TiN}^0 - \Delta G_{TiC}^0 - \Delta G_{Ti}^0 = 225900 - 47,72T$ . При условии равновесия, можно приравнять уравнения (11) и (13) и выразить зависимость критической концентрации титана в металле, при которой диссоциация нитрида титана будет протекать по реакции (12), от температуры, зависимость показана на рисунке 18:

$$[Ti]_{кр} = \exp\left(5,44 - \frac{13069}{T}\right) \quad (19)$$

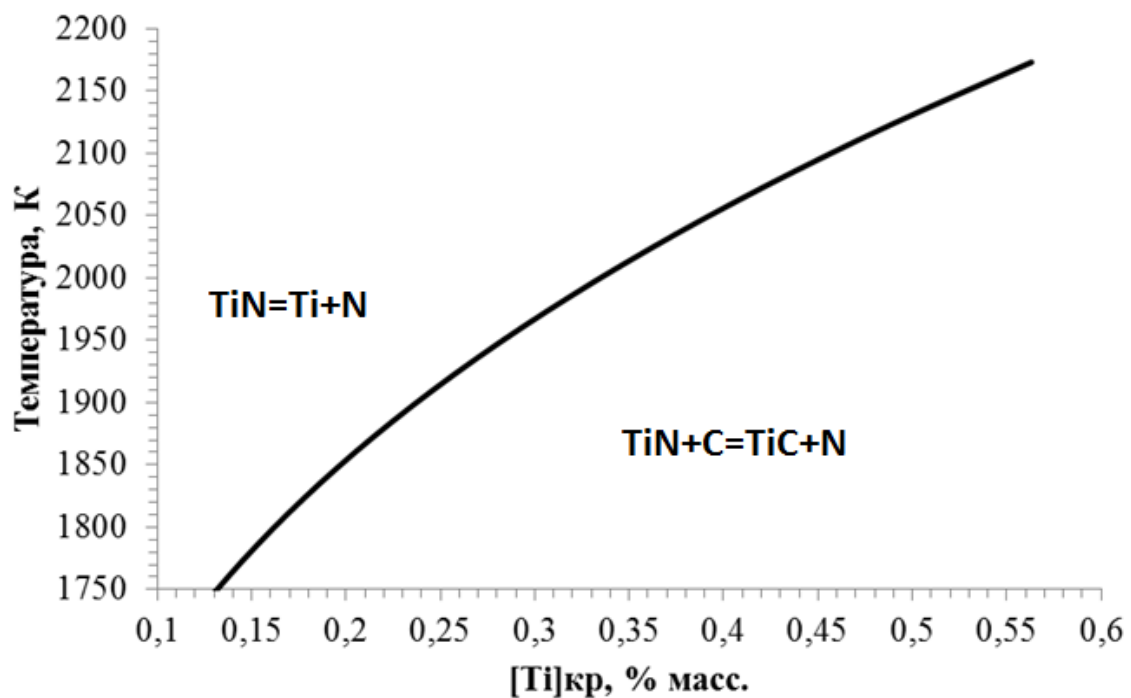


Рисунок 18. Зависимость  $[Ti]_{кр}$  от температуры

Как видно из рисунка 18 при температуре 1873 К критическая концентрация титана в металле, при которой диссоциация нитрида титана в процессе анализа будет протекать по реакции (12) составляет 0,21%.

Для образования пузырька азота в процессе анализа [108], его внутреннее давление должно быть больше суммы давлений газа в системе -  $p_C$ , капиллярного -  $p_K$  и металлостатического -  $p_M$ :

$$p_{N_2} \geq p_C + p_M + p_K \quad (20)$$

Ввиду небольшого объема расплава и развитой поверхности раздела фаз графит-расплав величинами  $p_K$  и  $p_M$  можно пренебречь. Поэтому реакция (24) в процессе анализа будет протекать при  $p_{N_2} \geq p_C$ .

Если сродство химической реакции (10) выразить через химические потенциалы компонентов в условиях равновесия нитрида  $R_xN_y$  в аналитическом расплаве в графитовом тигле с газовой фазой то получим:

$$A = \mu_{R_xN_y}^0(T) - x(\mu_R^0(T) + RT \ln x_R \gamma_R) - y(\mu_N^0(T) + RT \ln p_{N_2}) = 0 \quad (21)$$

При равновесии между аналитическим расплавом, графитом тигля, нитридом и газовой фазой сродство химической реакции (10) равно нулю:

$$A(p_{N_2}, x_R, T) = 0 \quad (22)$$

где  $\mu^0$  – химический потенциал элемента или соединения. Если принять значение  $p_{N_2}$  как константу, то температура начала диссоциации нитрида будет определяться функцией  $T=T(x_R)$  и, главным образом, зависеть только от концентрации нитридообразующего элемента в расплаве.



В работе [114] в аналитическом виде была экспериментально установлена связь разности характеристических температур  $\Delta T_m=(T_m-T_b)$  от скоростью нагрева:

$$\Delta T_m = \lambda^{-1} \ln \left( 1 + \frac{1 + \sqrt{1 + 4c}}{2c} \right) \quad (23)$$
$$c = k / (r \lambda)$$

где,  $\lambda$  – параметр равный  $305,7 \pm 9,78 * 10^{-4}$ , определенный экспериментально,  $k$  – параметр равный  $13,083 * 10^{-4}$ , определенный экспериментально,  $r$  – скорость нагрева образца при анализе, составляющая 2 К/сек. Как видно из уравнения (23) температура максимума пика при фракционном газовом анализе определяется только скоростью нагрева образца в процессе анализа. Тем самым, зная температуру начала диссоциации нитрида ( $T_b$ ) можно рассчитать температуру максимума пика ( $T_m$ ).

### **2.2.1 Оценка параметров влияющих на температуру диссоциации нитридов и форму получаемых пиков на кривых газовой выделения**

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 (образец состава рельсовой стали и образец модельного сплава системы Fe-Ti-Al-N №2) и чистый нитрид алюминия. На рисунке 19 представлены кривые газовой выделения нитрида титана в образце состава рельсовой стали, чистого нитрида алюминия и нитрид алюминия в модельном сплаве №2. Ввиду того, что площади пиков (концентрация азота в составе нитрида в образце) и их амплитуды различны для разных образцов, кривая была построена в относительных 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. Как видно из рисунка 19 полученные пики подобны. Было установлено, что такие параметры, как химический состав нитрида, концентрация нитридообразующего элемента не оказывают влияние на форму пика.

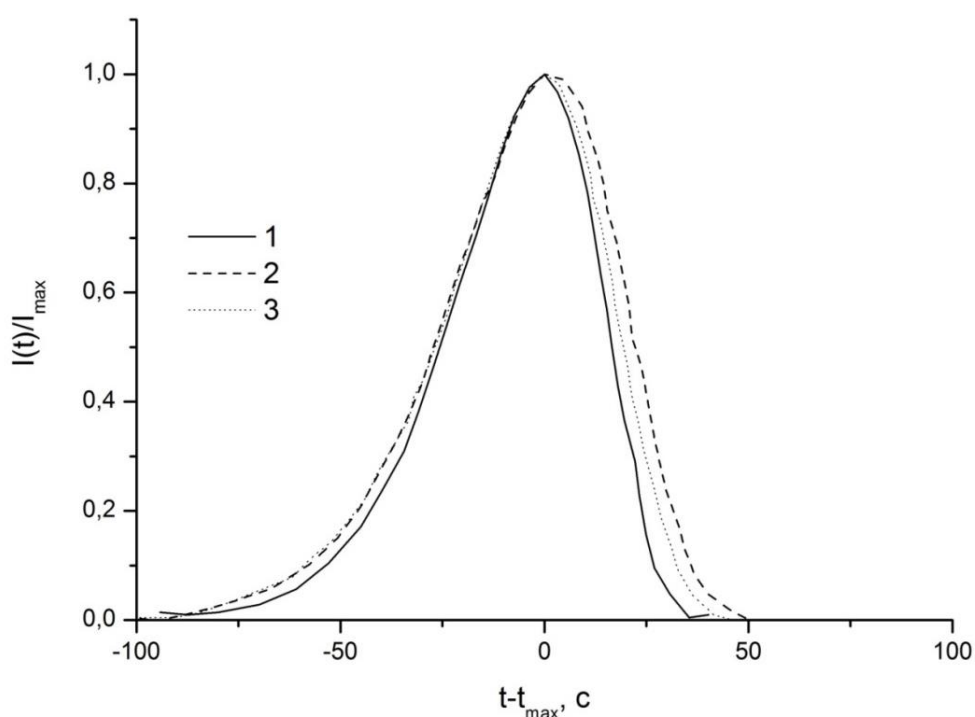


Рисунок 19. Кривые диссоциации нитридов: 1 – чистый нитрид алюминия, 2 – нитрид титана в образце рельсовой стали, 3 – нитрид алюминия в образце модельного сплава №2

Было оценено влияние углерода в расплаве на характеристические температуры диссоциации нитридов. Образцы модельного сплава №2 были проанализированы методом высокотемпературной экстракции в несущем газе с применением различных внутренних тиглей: 1) графитовый тигель

775-431 Лесо, 2) керамический тигель из оксида бериллия ( $\text{BeO}$ ), для препятствия попадания углерода тигля в расплав.

Для калибровки температуры при использовании бериллиевого тигля был применен пирометр IS5 «Impac». Для этого был вырезан графитовый диск диаметром 5 мм и помещен на дно керамического тигля. Нагрев осуществлялся ступенчато: 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 Вт, температуру измеряли на каждой ступени по степени излучения графитового диска, после чего строили калибровочную кривую. Градуировку температуры проводили по трем тиглям. Методика калибровки температуры графитового тигля описана в пункте 3.4.2.

На рисунке 20 показаны кривые газовой выделения азота из образца модельного сплава №2. Как видно из рисунка, в присутствии углерода температуры диссоциации нитридов  $T_b$ ,  $T_m$  сдвигаются в сторону больших температур. Присутствие углерода ( $a_C=1$ ) в расплаве снижает растворимость

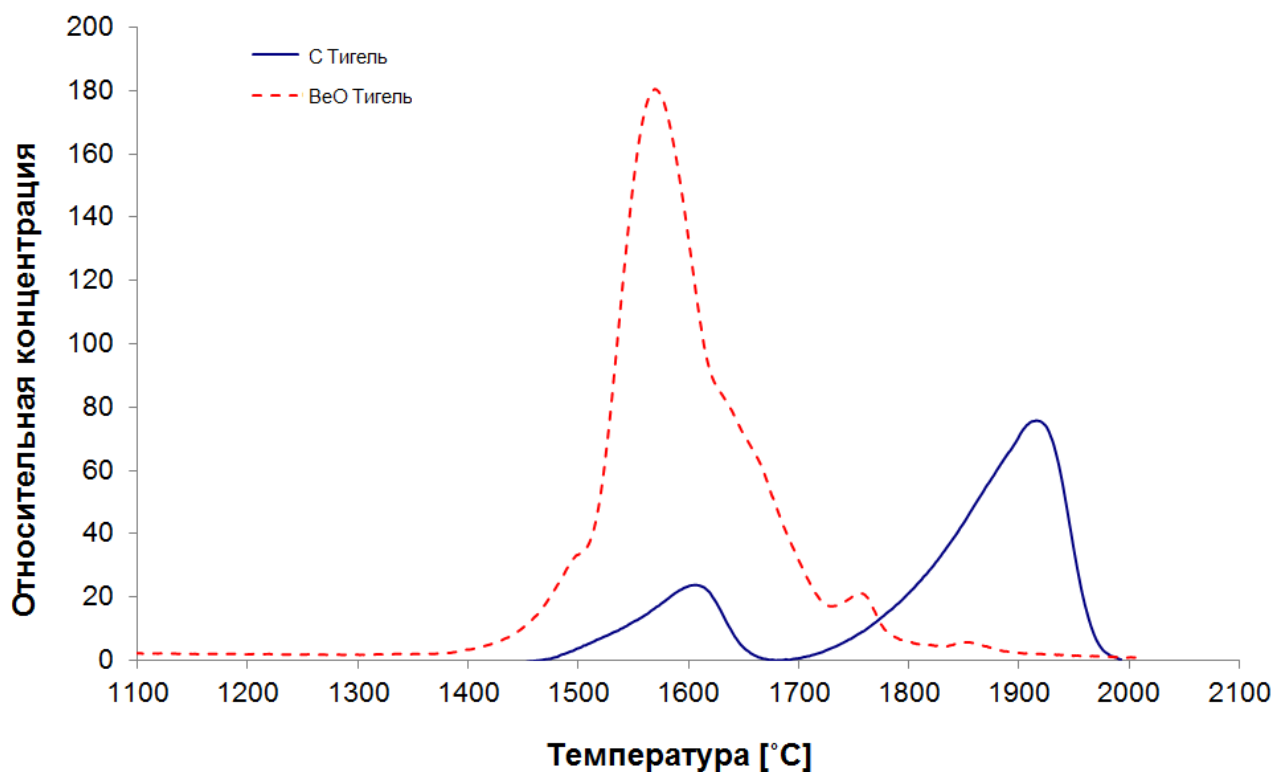


Рисунок 20. Кривые диссоциации азота из образца модельного сплава №2

азота в металле, что приводит к повышению температуры диссоциации нитридов (при условии протекания диссоциации по реакции (10)).

### **2.3 Анализ модельных сплавов системы Fe-Al-Ti-N**

Анализ нитридов в выплавленных сплавах проводили на Оже - спектрометре JAMP-9500F (Jeol). Для проведения анализа были приготовлены шлифы 10X12 мм толщиной 4 мм. Шлифы были приготовлены из образцов металла, отобранных из центральной части слитков. Для вырезки образцов из слитка применяли отрезной станок CM-15 фирмы Лесо. Вырезанные образцы были залиты в бакелит с помощью заливочного прессы PR-32, для шлифовки и полировки образцов использовали автоматический полировальный станок SS-2000. Полировку поверхности образцов проводили с помощью алмазных суспензий с размером частиц 3, 1 и 0,05 мкм. На рисунках 21 и 22 показаны фотографии типичных включений нитрида алюминия и титана в образцах выплавленных модельных сплавов во вторичных электронах и оже-спектры, полученные на спектрометре JAMP-9500F. Пики железа и углерода на оже-спектрах объясняются захватом матрицы металла при анализе. Пики кислорода могут свидетельствовать о том, что включения являются комплексными соединениями оксидов и нитридов.

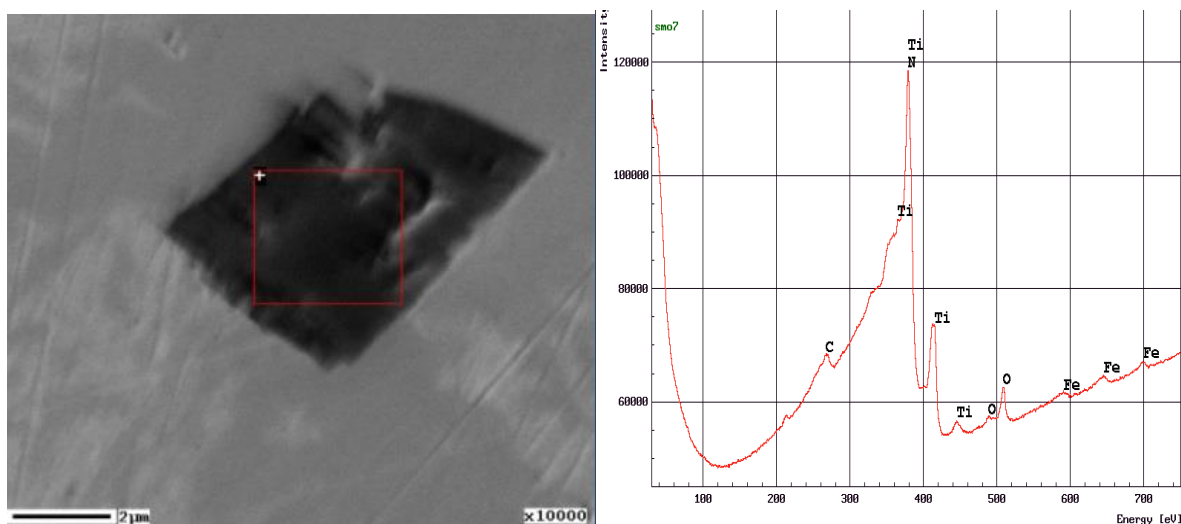


Рисунок 21. Изображение во вторичных электронах и оже-спектр (JAMP-9500F) нитрида титана в модельном сплаве №1

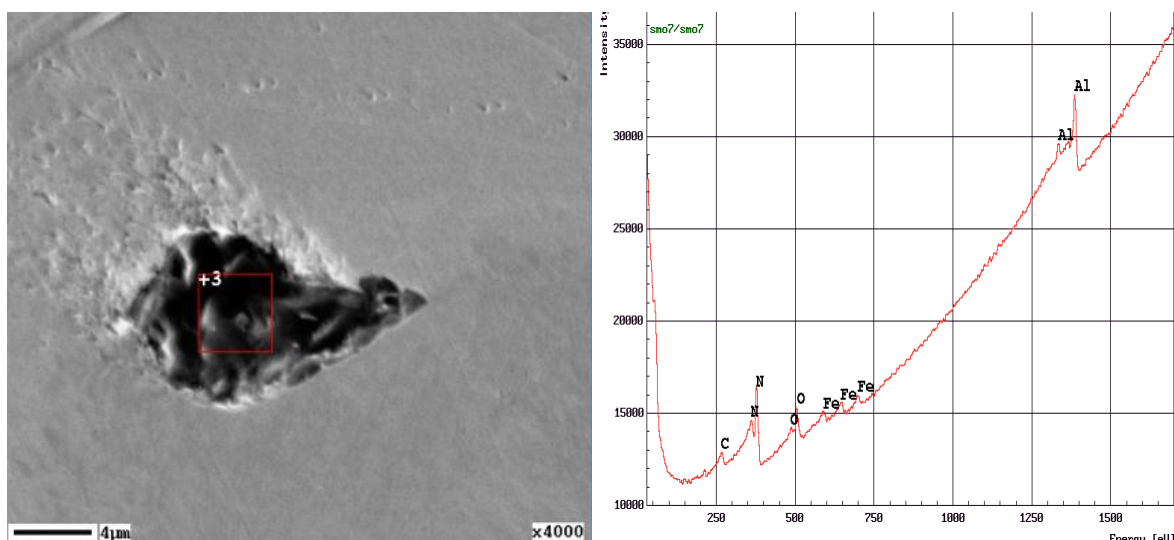


Рисунок 22. Изображение во вторичных электронах и оже-спектр (JAMP-9500F) нитрида алюминия в модельном сплаве №1

Выплавленные сплавы были также проанализированы с помощью метода высокотемпературной экстракции в несущем газе с линейным нагревом. Для анализа, из слитков были вырезаны образцы прямоугольной формы массой 1-2 гр. Образцы были обработаны напильником для удаления окисленного слоя. Перед анализом была проведена калибровка температуры нагревателя (внутренний тигель), описанная в пункте 3.4.2. Подготовленный

и взвешенный образец помещали в загрузочное устройство анализатора, после чего производилась продувка и дегазация тигля при 2200° С. Затем образец сбрасывался в тигель и отжигался при температуре 1000° С в течение 120 секунд. После отжига образец линейно нагревался со скоростью 2 К/сек до температуры 2100° С. Основные параметры анализа представлены ниже:

Purge time	25 сек
Outgas time	30 сек
Outgas temperature	2200° С
Analyze temperature	1150-2200° С

Полученные кривые газовыделения азота были обработаны с применением программного обеспечения OxSep. На рисунке 23, в качестве примера, показаны обработанные кривые экстракции азота из модельных сплавов № 1 и 2 с содержанием титана 0,002 и 0,0045% соответственно.

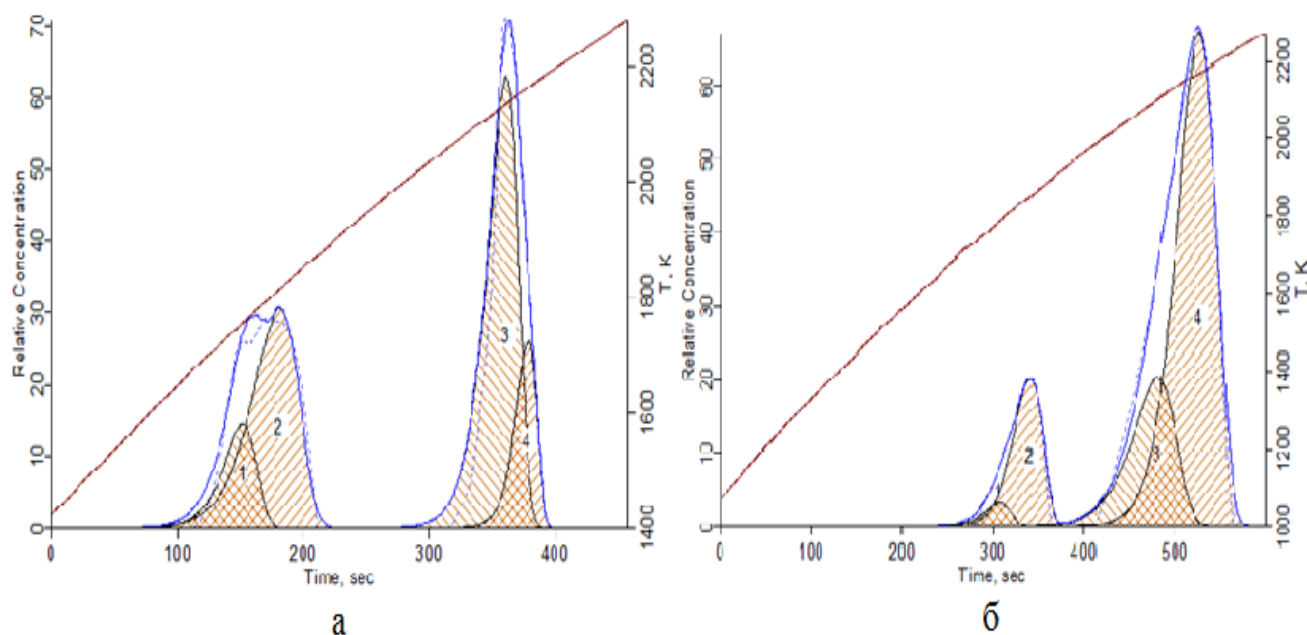


Рисунок 23. Кривые экстракции азота из модельных сплавов №1 (а) и №2 (б)

Каждая кривая представляет собой четыре пика. Однако, каждая пара пиков (№1,2 и №3,4), по видимому, является одним пиком, подобное разделение можно объяснить аналитическим шумом. В связи с тем, что

температура начала диссоциации нитрида в первую очередь определяется концентрацией нитридообразующего элемента в расплаве, на полученной кривой возможно идентифицировать тип нитрида соответствующий пикам. Исходя из химического состава сплава и термодинамических расчетов, предполагали, что все два первых пика соответствует нитриду титана на каждой эвалограмме, два высокотемпературных – нитриду 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. Для подтверждения того, что пики №1 и 2 относятся к нитриду, а не к растворенному в металле азоту образец модельного сплава №2 был проанализирован по методике, описанной в пункте 3.4.2. По результатам анализа было показано, что содержание растворенного составляет  $\leq 5$  ppm, в то время как содержание азота в пиках 1 и 2 составило 27 ppm.

По описанному выше методу были рассчитаны температуры диссоциации нитрида титана и нитрида алюминия ( $T_b$ ,  $T_m$ ) в образцах модельных сплавов. Результаты расчетов сравнили с экспериментальными данными, полученными методом высокотемпературной экстракции в несущем газе. На рисунке 24 приведено сопоставление экспериментальных температур  $T_b$  и  $T_m$  нитрида титана и нитрида алюминия в модельных сплавах с расчетными (таблицы 5, 6).

Таблица 5. Характеристические температуры диссоциации нитрида титана в насыщенном углеродом расплаве

№ сплава	[Ti], %	T <sub>b</sub> , Расчет, К	T <sub>b</sub> , эксперимент, К	СКО	T <sub>m</sub> , Расчет, К	T <sub>m</sub> , эксперимент, К	СКО
1	0,002	1627	1631	10	1757	1807	12
2	0,0045	1680	1678	15	1810	1854	1,4
3	0,007	1708	1695	19	1838	1852	5
4	0,011	1733	1746	12	1863	1881	16
5	0,018	1767	1753	18	1897	1896	18
6	0,02	1778	1772	11	1909	1904	11

Таблица 6. Характеристические температуры диссоциации нитрида алюминия в насыщенном углеродом расплаве

№ сплава	[Al], %	T <sub>b</sub> , Расчет, К	T <sub>b</sub> , эксперимент, К	СКО	T <sub>m</sub> , Расчет, К	T <sub>m</sub> , эксперимент, К	СКО
1	0,073	1840	1880	16	1970	2056	21
2	0,8	2078	2030	20	2209	2200	23
3	0,46	2017	2020	20	2148	2133	11
4	0,19	1922	1927	11	2053	2067	0,7
5	0,002	1573	1559	20	1704	1724	19
6	0,002	1573	1550	15	1703	1748	16



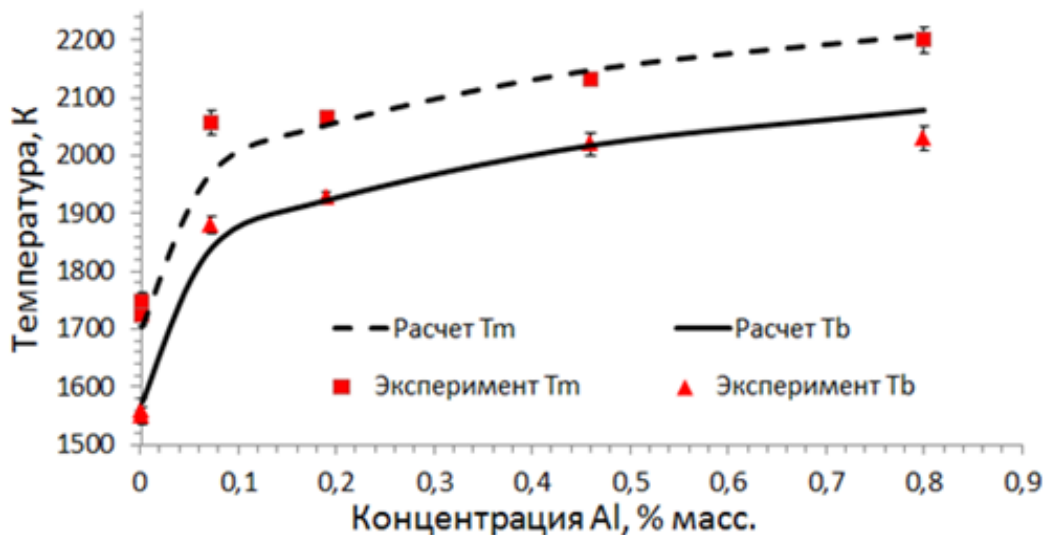
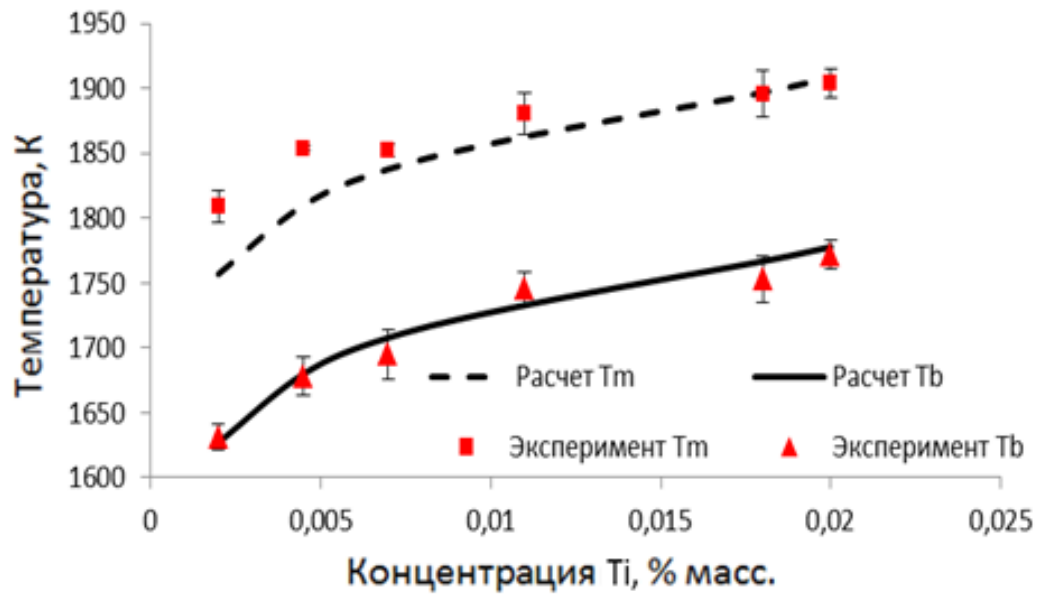


Рисунок 24. Сопоставление экспериментальных и расчетных температур диссоциации Tb и Tm нитрида титана (сверху) и алюминия (снизу) в модельных сплавах

В обоих случаях на графиках наблюдается удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных данных, разница не превышает 50К. По полученным данным, можно судить о правильности методики расчета температур начала диссоциации нитридов, описанной в пункте 2.2.

## 2.4 Определение количества азота, связанного в TiN и AlN в рельсовой стали методом высокотемпературной экстракции в несущем газе

На основе данных полученных при исследовании модельных сплавов было проведено количественное определение нитрида титана и нитрида алюминия в образцах промышленных плавков рельсовой стали. Концентрация титана в металле составляла 20-30 ppm, алюминия – 33-70 ppm. Для подтверждения присутствия нитридов титана в проанализированных образцах рельсовой стали, были изготовлены шлифы и проведен металлографический анализ, показавший присутствие нитридов титана в диапазоне размеров 10-25 мкм. На рисунке 25 показаны фотографии типичных включений нитрида титана полученные с помощью оптического микроскопа.

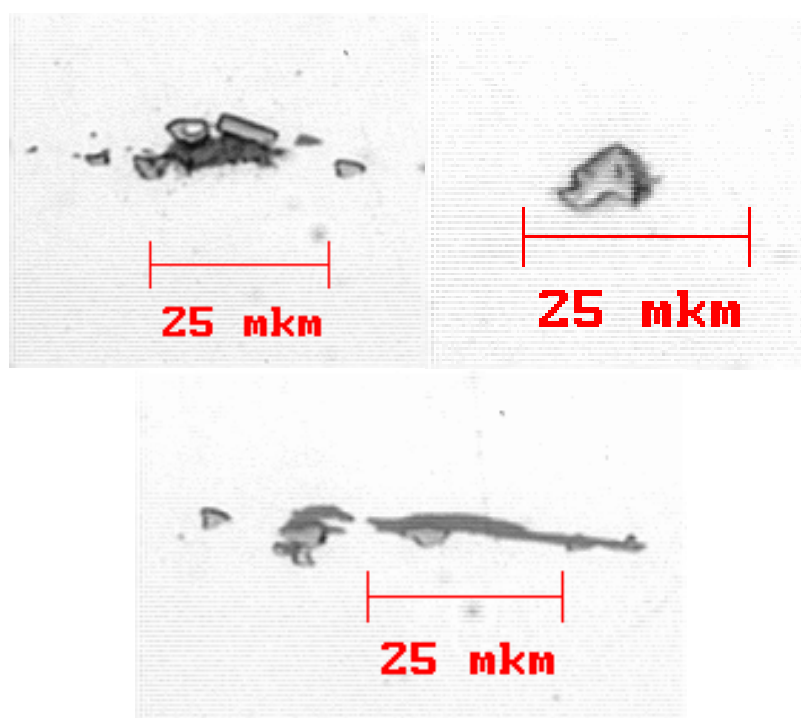


Рисунок 25. Включения нитрида титана, обнаруженные в образцах рельсовой стали

Характерный пик TiN на кривых газовой выделения азота из образцов рельсовой стали идентифицировали, основываясь на результатах расчетов характеристических температур диссоциации. На рисунке 17 (в пункте 2.2) был показан пример кривой выделения азота из образца рельсовой стали, согласно полученным расчетным данным, предполагается, что нитриду титана соответствует пик №4, пик №3 – нитриду 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 (рисунки 26, 27).

По представленным данным, как и в случае с модельными сплавами, расхождение между расчетными и экспериментальными данными не превышает 60К. Данные анализа TiN в рельсовой стали хорошо коррелируют с данными, полученными при анализе модельных сплавов. Следует отметить, что не смотря 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 1725-1770 К соответственно. Это связано со значимым влиянием на величину  $T_{b(TiN)}$  концентрации кремния в металле, которая составляет 0,043 % в сплаве №1 и 0,31-0,41 % в рельсовой стали соответственно, ввиду высокого значения параметра взаимодействия  $\varepsilon_{Ti}^{Si} = 243$  [126].

При обработке полученных кривых газовой выделения азота из образцов рельсовой стали было определено количество связанного в нитриды титана и алюминия азота. 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:

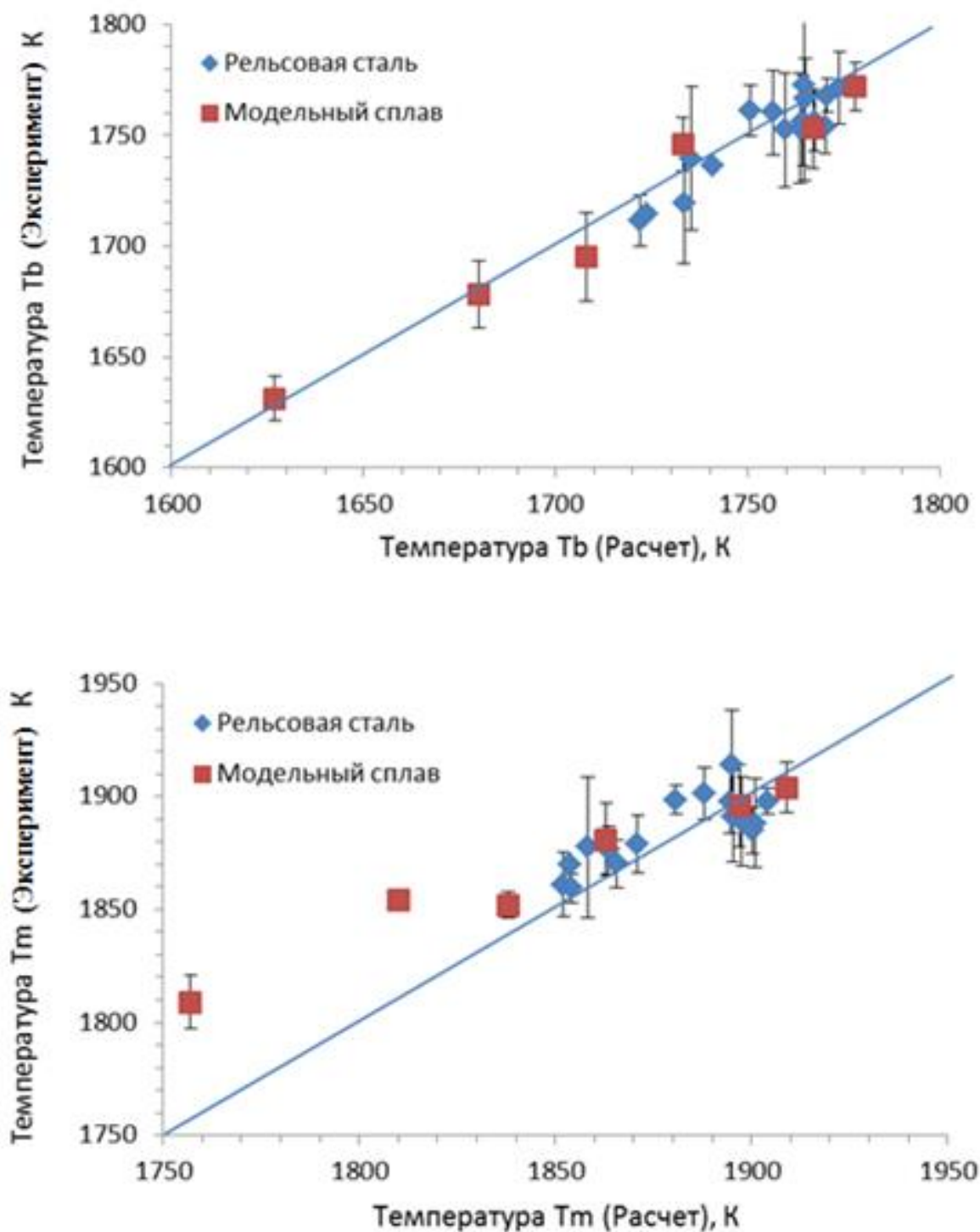


Рисунок 26. Сопоставление расчетных и экспериментальных температур  $T_b$ ,  $T_m$  нитрида титана (TiN) в рельсовой стали и модельных сплавах

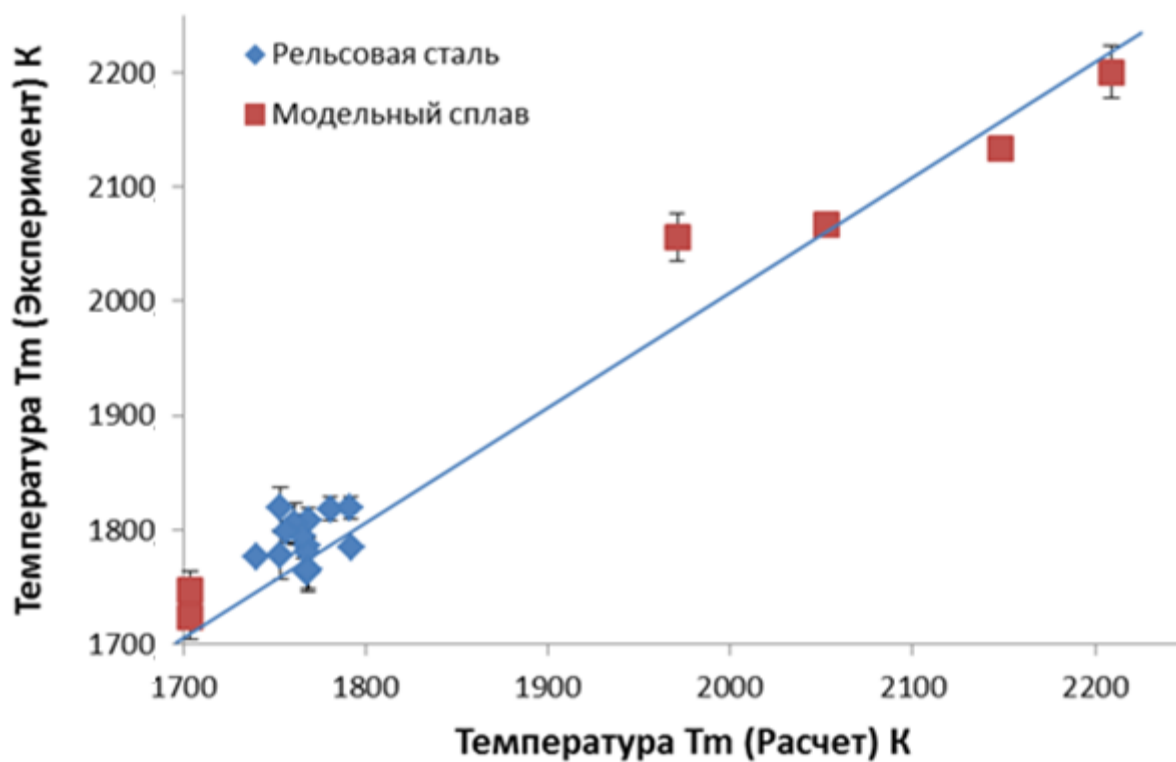
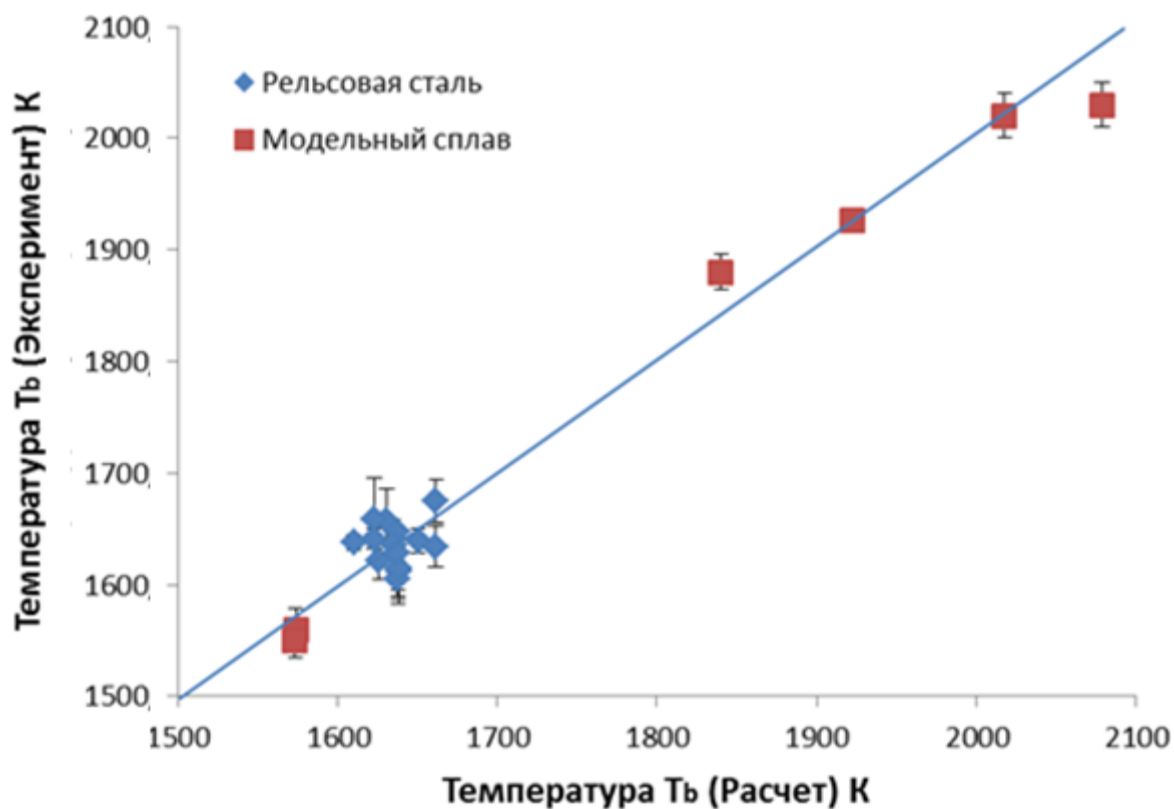


Рисунок 27. Сопоставление расчетных и экспериментальных температур  $T_b$ ,  $T_m$  нитрида алюминия (AlN) в рельсовой стали и модельных сплавах

$$V_{R_xN_y} = \frac{\rho_{\text{матр}}}{100} * \frac{(N)_{R_xN_y} * M_{R_xN_y}}{\rho_{R_xN_y} * M_N} \quad (24)$$

где,  $V_{R_xN_y}$  – объемная доля нитрида  $R_xN_y$  в металле,  $\rho_{\text{матр}}$  – плотность матрицы металла г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{TiN}$  – плотность нитрида  $R_xN_y$  г/см<sup>3</sup>,  $(N)_{R_xN_y}$  – массовое содержание азота, связанного в нитрид  $R_xN_y$ , % масс,  $M$  – молярная масса г/моль.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных о количестве азота, связанного в нитриды титана и алюминия представлены на рисунках 28 и 29. Концентрация азота в составе нитрида титана в образцах рельсовой стали составила 4,3-15 ppm, стандартное отклонение результатов определения – 0,1-2,5 ppm, нитрида алюминия – 5,8-26,1 ppm, стандартное отклонение – 0,1-6,8 ppm .

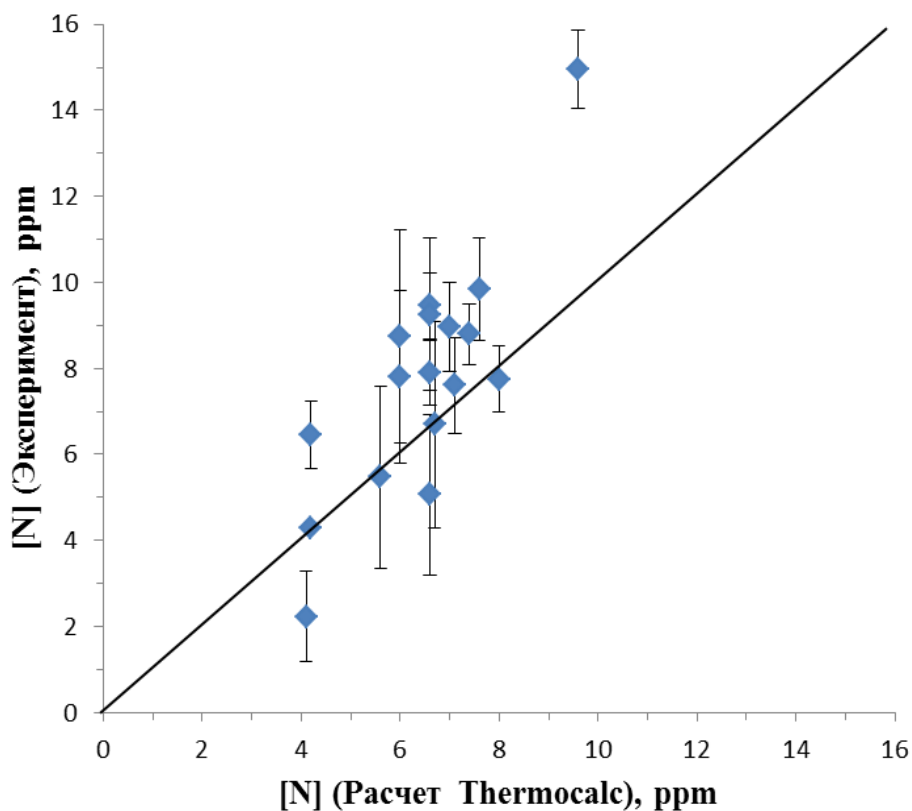


Рисунок 28. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных о количестве азота в составе TiN в образцах рельсовой стали

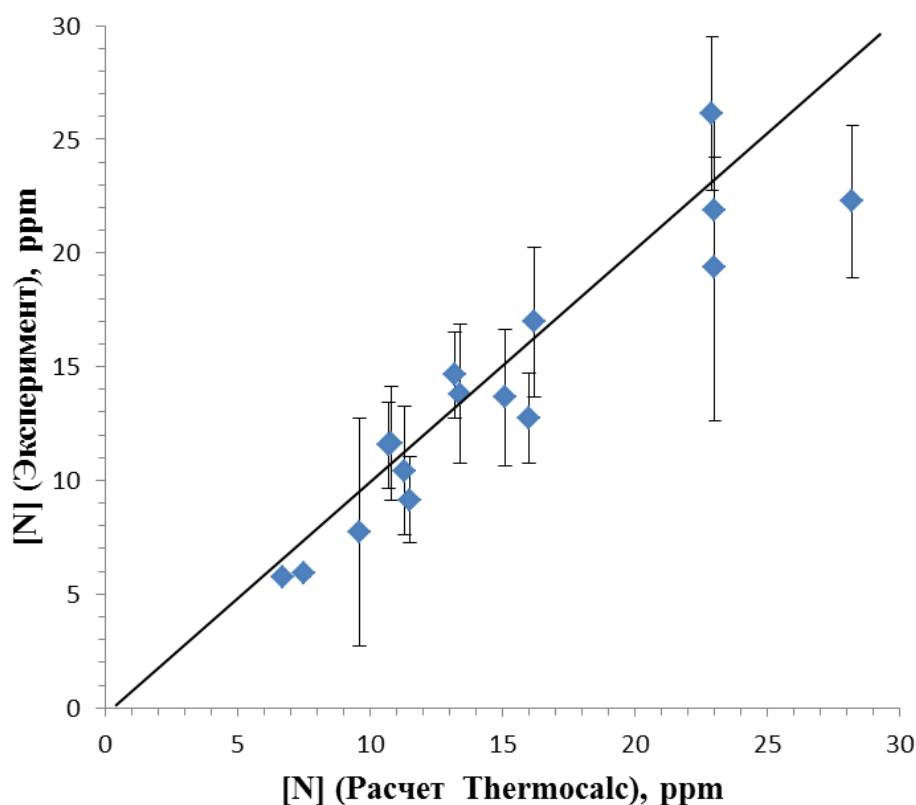


Рисунок 29. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных о количестве азота в составе AlN в образцах рельсовой стали

На представленных выше графиках наблюдается соответствие между экспериментальными и расчетными данными, однако присутствуют «выбросы». Это может объясняться неоднородностью промышленных образцов рельсовой стали и тем, что расчет проводился для равновесных условий в системе, без учета кинетических параметров.

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 7. С обоих концов и из середины рельса были вырезаны темплеты. Каждый темплет был разделен на три образца, как показано на рисунке 30.

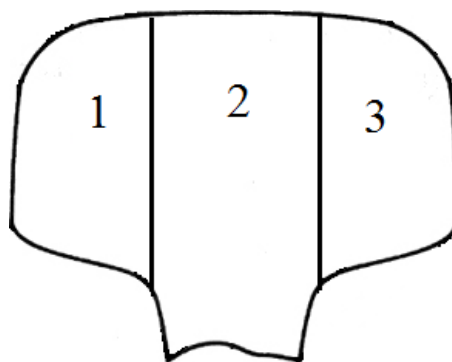


Рисунок 30. Схема отбора образцов для проведения высокотемпературной экстракции

Таблица 7 – 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

По результатам анализа образцов, отобранных из разных частей одного рельса, и термодинамического расчета в программе **Thermocalc**, концентрация азота связанного в TiN составила  $7,7 \pm 1,7$  ppm и 6 ppm соответственно.

Проведенные анализы образцов отобранных из разных частей по длине одного рельса показали, что разница между экспериментальными и расчетными температурами  $T_{b(TiN)}$  и  $T_{m(TiN)}$  не превышает 60K (рисунок 31).

Нитриды ванадия, алюминия, титана, которые могут присутствовать в рельсовой стали изоморфны и могут растворяться друг в друге. Это, безусловно, оказывает влияние на величины  $T_b$  и  $T_m$ , затрудняя процесс идентификации нитридов. Поэтому, определить пик, относящийся к TiN, представляется не всегда возможным, так как он может перекрывать широкий диапазон температур и включать в себя азот, выделившийся при диссоциации сложных нитридов. Поэтому, к чистому нитриду титана, на основании проведенных исследований, относили только пик(и) не выходящие за диапазон расчетных температур в интервале  $T_{b(TiN)}, T_{m(TiN)} \pm 50-60K$ . Также, для количественного определения TiN в рельсовой стали,



рекомендуется проводить определение не менее, чем по трем параллельным измерениям.

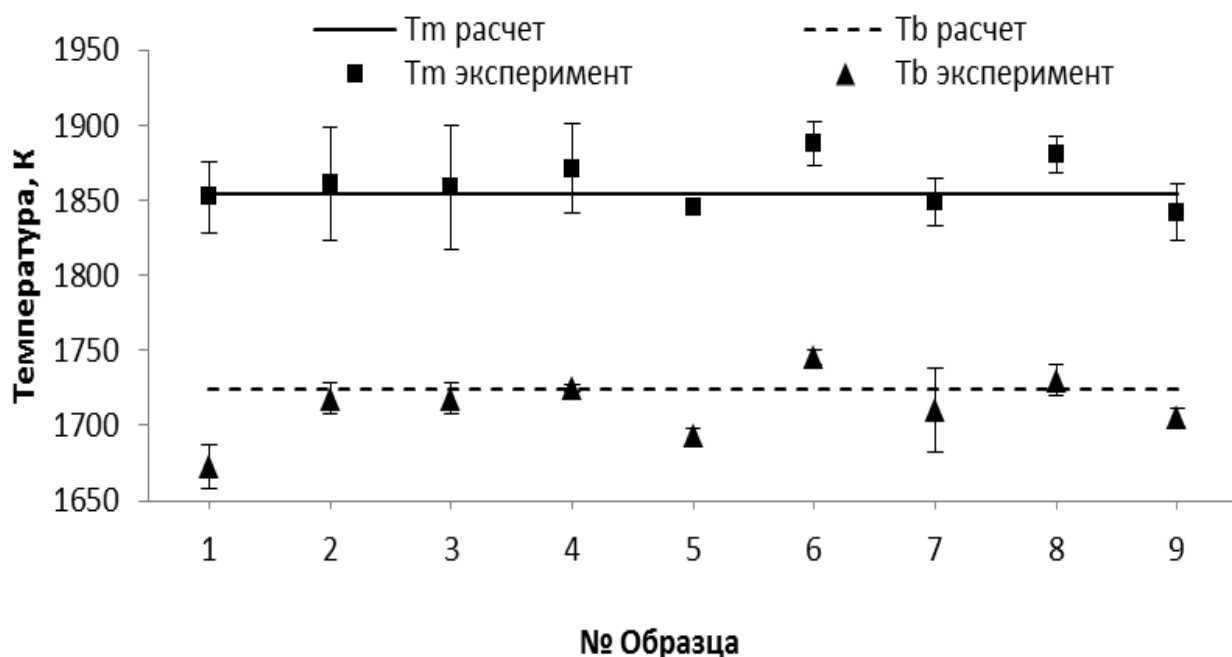


Рисунок 31. Сравнение расчетных и экспериментальных температур Tb, Tm нитрида титана, полученных при анализе образцов рельсовой стали, отобранных по длине одного рельса.

Также, для оценки надежности и воспроизводимости получаемых результатов о количестве азота, связанного в нитрид титана, были сопоставлены данные о количестве азота в TiN и кислорода в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как методика определения кислорода в составе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сталях достаточно отработана и надежна. На рисунке 32 представлено сопоставление результатов определения общего содержания O и N в металле, содержания O и N в составе TiN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 9-ти образцах рельсовой стали, отобранных по длине одного рельса. Показано, что стандартное отклонение концентраций кислорода и азота в составе неметаллических включений находится на одном уровне. Существующий разброс может объясняться неоднородностью образцов.

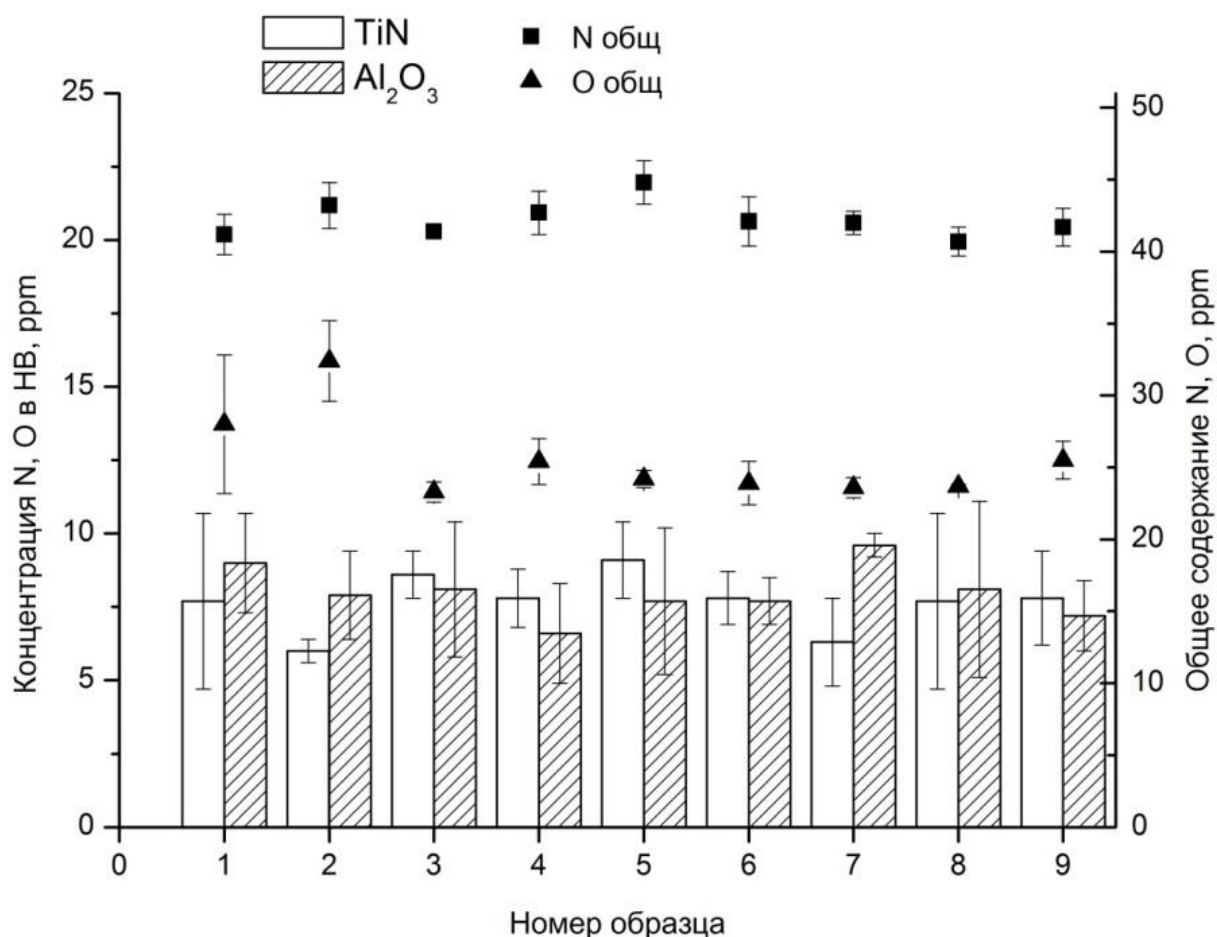


Рисунок 32. Сопоставление данных о количестве азота в TiN и кислорода в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах, отобранных по длине одного рельса

Полученные в ходе исследований данные подтверждают возможность применения метода высокотемпературной экстракции в потоке газа носителя для анализа промышленных образцов рельсовой стали как метода контроля качества сталей.

### 2.5 Оценка зависимости стойкости рельсов от содержания недеформируемых включений.

В работе была проведена оценка влияния недеформируемых включений нитрида титана на эксплуатационную стойкость рельсов, нормативный срок службы которых составляет 500 млн. т. брутто.

Для определения критериев качества рельсовой стали были исследованы образцы отобранные от рельсов, прошедших испытания в экспериментальном кольце ВНИИЖТа. Были исследованы образцы рельсов производства НТМК (Россия), Nippon Steel (Япония) и Sogearail (Франция). Химический состав образцов указан в таблице 8.

Таблица 8. Химический состав образцов рельсов, прошедших испытания в кольце

Шифр партии	Массовая доля элемента, % масс.											
	C	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Ca	Cu	P	S
T17	0,74	0,36	0,94	0,050	0,0022	0,04	0,0055	0,040	-	-	0,015	0,010
T20	0,73	0,64	1,05	0,040	0,0061	0,64	0,0095	0,080	-	-	0,020	0,009
T21	0,77	0,36	0,96	0,050	0,0026	0,05	0,0076	0,050	-	-	0,019	0,007
T22	0,80	0,38	0,99	0,050	0,0066	0,04	0,0062	0,090	-	-	0,013	0,009
T23	0,75	0,40	0,98	0,050	0,0047	0,04	0,0051	0,040	-	-	0,017	0,012
T24	0,68	0,40	1,13	0,100	0,0014	0,03	0,0030	0,080	-	-	0,010	0,007
NS	0,75	0,82	0,80	0,020	0,0007	0,53	0,0005	0,010	-	0,009	0,014	0,010
F	0,76	0,59	0,88	0,030	0,0010	0,46	0,0121	0,010	-	0,026	0,015	0,014

В отобранных образцах методами высокотемпературной экстракции в несущем газе было определено количество кислорода в составе недеформируемых оксидов и количество азота в составе нитрида титана. Полученные данные были сопоставлены со стойкостью рельсов в экспериментальном кольце (рисунок 33).

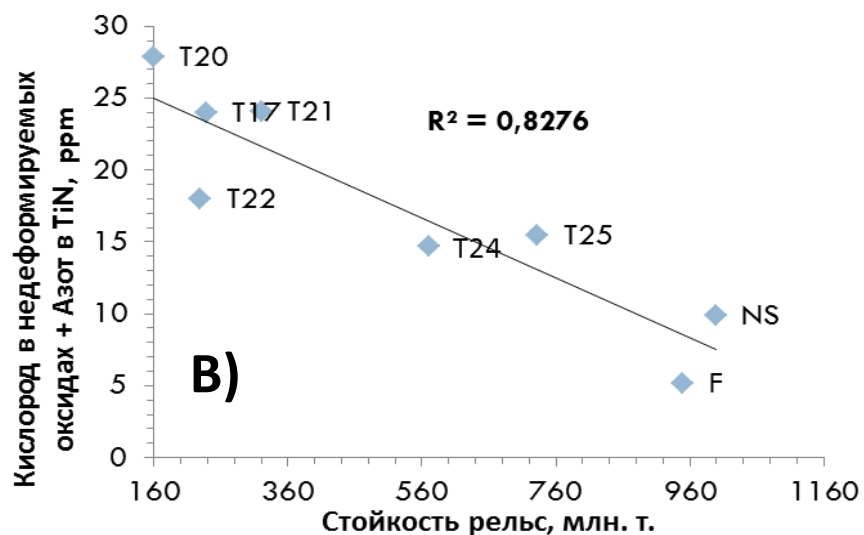
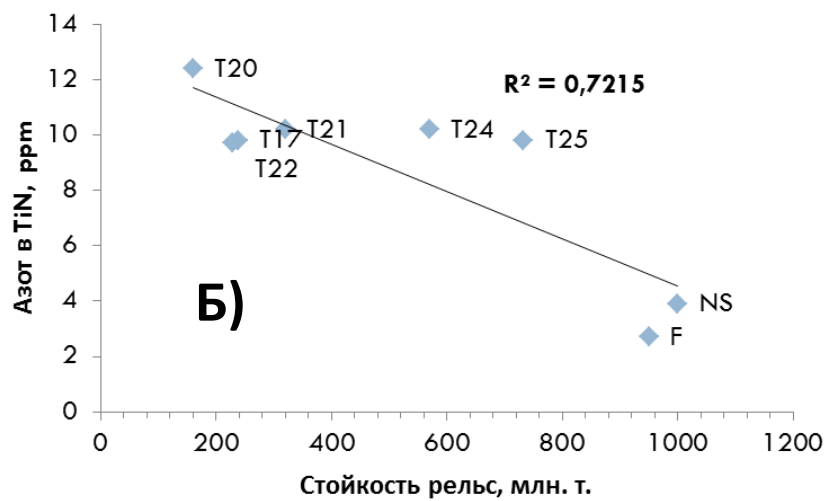
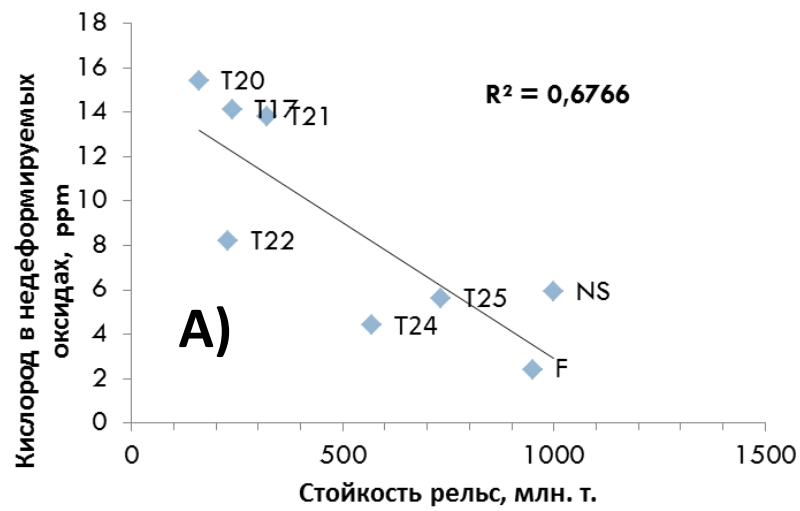


Рисунок 33. Зависимость стойкости рельсов от концентрации кислорода оксидах  $(Al, Ca, Si)_2O_3$  и  $(Al, Mg)_2O_3$  (А), азота в TiN (Б) и суммы концентрации кислорода в недеформируемых оксидах и азота в TiN (В)

Как видно из рисунка 33 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 эксплуатационное качество рельсов. Поэтому, для увеличения стойкости рельсов необходимо снижать содержание не только оксидных неметаллических включений, но также и включений нитрида титана.

## **2.6 Рекомендации по корректировке технологии выплавки рельсовой стали на НТМК.**

Стандартная технология производства рельсовой стали в конвертерном цехе "НТМК" включает в себя два процесса (дуплекс-процесс): 1) продувка чугуна для удаления ванадия, 2) дальнейший передел полупродукта во втором конвертере с доведением полупродукта по химическому составу.

На выпуске металла из конвертера проводится раскисление и легирование ферросилицием (марки ФС65) и ферромарганцем. Концентрация углерода на выпуске из конвертера составляет 0,6-0,7 % масс. Раскисление проводится с расчетом получения содержания кремния в стали 0,3-0,35 % (масс.). По ходу выпуска металл продувается аргоном. Для наведения шлака вводятся присадки извести и плавикового шпата с расходом 4,7 кг/т и 1,9 кг/т соответственно. После, металл отправляют на обработку на установке печь-ковш (УПК). На УПК производится нагрев металла до температуры разливки и доведения до марочного состава, после чего, металл передается на циркуляционный вакууматор.

Благодаря вакуумированию возможно доведения концентрации водорода в металле до 2 ppm. После вакуумирования в металл вводят проволоку с наполнителем из силикокальция (марка СК30). По окончании ввода силикокальциевой проволоки не менее 5-ти минут проводится продувка металла аргоном. Далее металл отправляют на установку

непрерывной разливки стали. Разливку проводят с закрытой струей металла. Технологическая схема производства рельсовой стали на "НТМК" показана на рисунке 34.

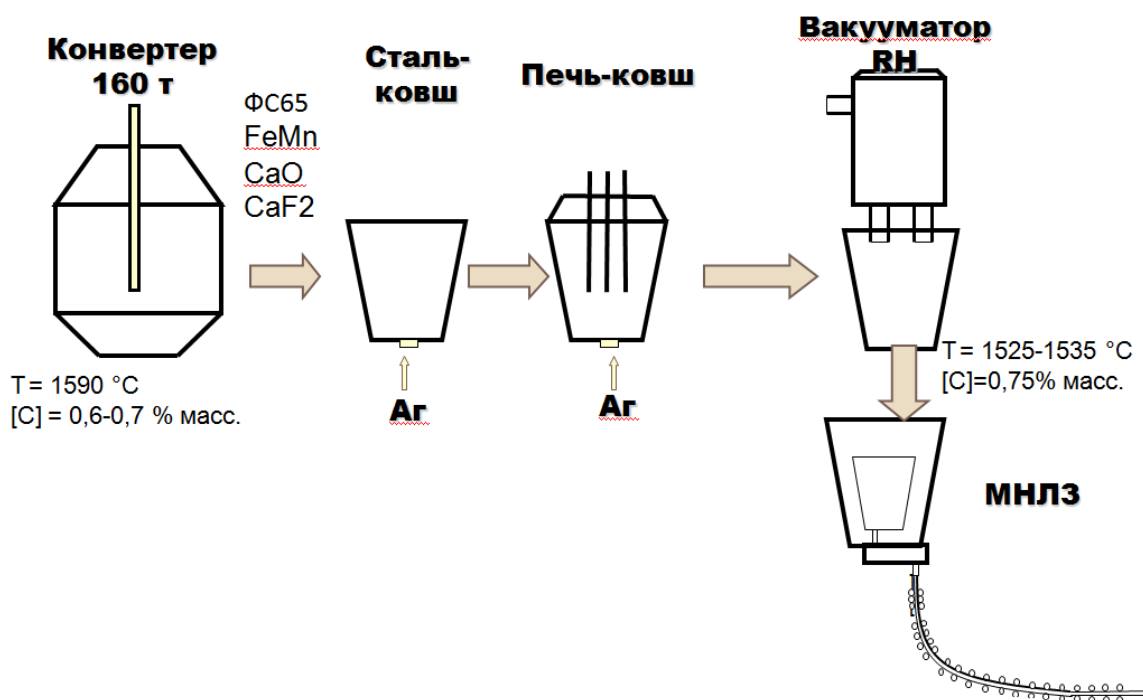


Рисунок 34. Технологическая схема производства рельсовой стали на "НТМК".

С целью корректировки технологии и улучшения качества рельсовой стали по чистоте по недеформируемым нитридам титана предлагается: снизить содержание углерода в полупродукте на выпуске из конвертера до 0,4 – 0,5 %. Для изучения возможностей снижения содержания нитридов титана в рельсовой стали, в условиях "НТМК" были проведены опытные промышленные плавки рельсовой стали. Выплавка стали проводилась по стандартной технологии за исключением того, что выпуск металла осуществляется с разным содержанием углерода. В процессе выпуска стали, при заполнении металлом 2/3 ковша производился ввод коксовой мелочи. Доводка металла до марочного состава углерода производилась на установке печь-ковш. Доведение до марочного состава по марганцу и ванадию осуществлялась добавками ферромарганца и феррованадия на УПК. 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, которые представляют собой полости с химическим вакуумом, способствует удалению азота из расплава. Также, повышенная окисленность металла за счет дополнительной продувки металла кислородом в конвертере позволит интенсифицировать процесс реакции углерода и кислорода в процессе вакуумирования, что также позволит интенсифицировать процесс удаления азота из расплава.

Основные параметры обработки металла в ковше на выпуске:

- 1.1. Температура металла на выпуске из конвертера 1640 – 1650 °С
- 1.2. Содержание углерода на выпуске: 0,4 – 0,45 %
- 1.3. Наведение активного жидкоподвижного шлака с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1 - 1,5$ . Присадка извести CaO. Присадка прокаленного кварцевого песка SiO<sub>2</sub>. Присадка плавикового шпата CaF<sub>2</sub>.
- 1.4. Присадка силико-марганца на содержание Mn 0,65 – 0,69 %
- 1.5. Присадка науглероживателя на содержание углерода 0,6 – 0,65 %
- 1.6. Присадка ферросилиция (FeSi65) на содержание кремния 0,25 – 0,28 %  
Присадки науглероживателя и ферросилиция осуществлялись совместно, несколькими порциями, по ходу выпуска из конвертера.
- 1.7. По окончании выпуска осуществлялась продувка аргоном не менее 10 минут.
2. Обработка стали на установке печь-ковш.  
Обработку стали на печи ковше осуществлять по стандартной технологии, исключить присадки ферросилиция по ходу обработки.
- 2.1. Наведение активного жидкоподвижного шлака с основностью 2 – 2,5.  
Присадка извести CaO. Присадка плавикового шпата CaF<sub>2</sub>.
- 2.2. Присадка феррованадия на марочное содержание ванадия в стали
- 2.3. Присадка ферромарганца на марочный состав марганца.
- 2.4. Нагрев до температуры 1610 – 1630 °С. Продувка расплава аргоном.
3. Обработка стали на установке вакуумирования.

3.1. Во время набора вакуума осуществлялась присадка науглероживателя и ферросилиция порциями, на марочные содержания элементов.

3.2. После последней присадки обработка продолжалась не менее 10 минут. По окончании вакуумирования осуществлялась продувка аргоном не менее 15 минут.

На рисунке 35 показаны зависимости концентрации азота на выпуске из конвертера и содержания нитрида титана в готовом металле от концентрации углерода на выпуске из конвертера.

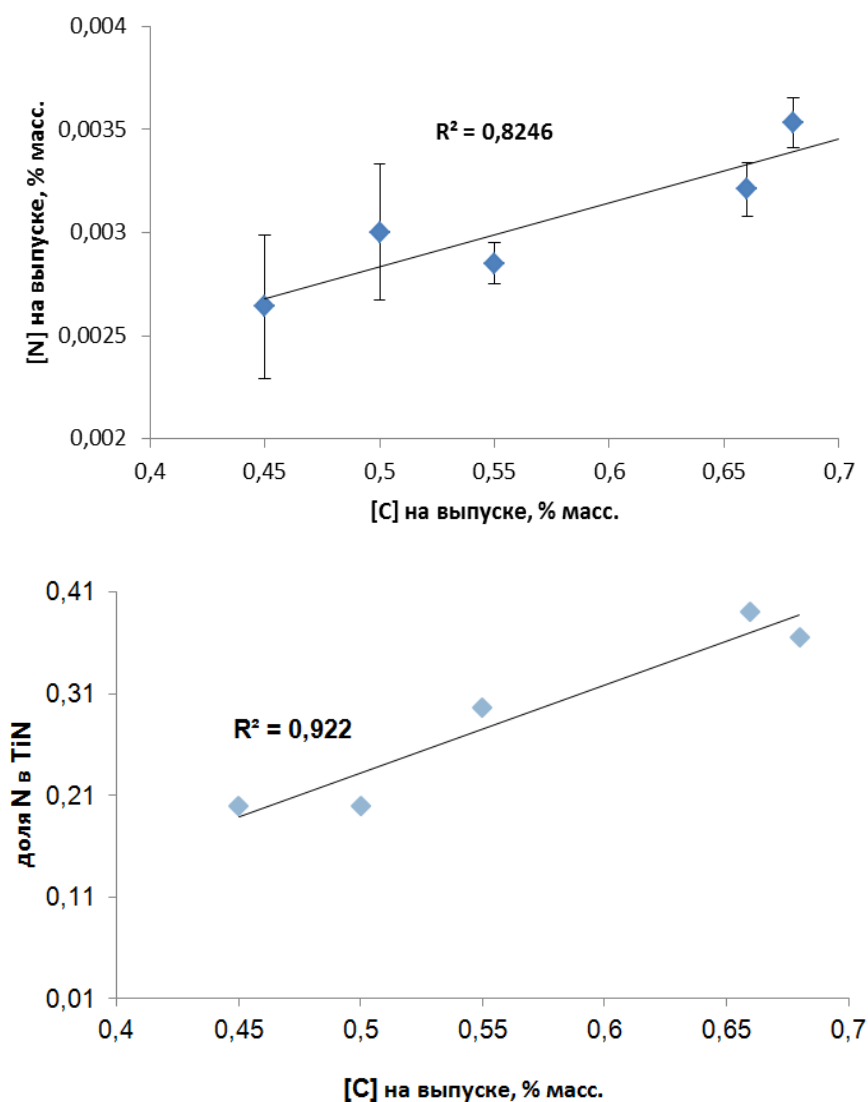


Рис. 35 Зависимость концентрации азота на выпуске из конвертера (сверху) и содержания TiN в готовом металле (снизу) от концентрации углерода на выпуске.



На рисунке 35 наблюдается удовлетворительная корреляция полученных данных. 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 вторичного окисления металла при разливке стали.

## 2.7 Выводы по главе 2

1. На примере модельных сплавов показана возможность применения метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле в токе несущего газа для определения включений TiN и AlN в стали.

2. Выведена температурная зависимость критической концентрации титана в металле, выше которой процесс диссоциации нитрида титана будет протекать с образованием карбида титана.

3. Рассчитаны характеристические температуры диссоциации нитрида титана и алюминия в условиях насыщенного углеродом расплава в рельсовой стали. Показано, что полученные экспериментальные и расчетные характеристические температуры  $T_b$ ,  $T_m$  хорошо коррелируют между собой.

4. Проведена оценка влияния углерода на температуру начала диссоциации нитрида. Показано, что в насыщенном углеродом расплаве температура начала диссоциации нитрида сдвигается в сторону больших температур.

5. Экспериментально показано, что кинетика диссоциации нитридных включений в насыщенном углеродом расплаве не зависит от типа нитрида, концентрации нитридообразующего элемента и количества нитридов.

6. Наблюдается удовлетворительная сходимость между экспериментальными данными о количестве азота в составе включений TiN и AlN с расчетными, полученными в программе **Thermocalc**. Сходимость

результатов подтверждена анализами образцов, отобранных из разных частей по длине одного рельса. Результаты определения азота в составе TiN были сопоставлены с результатами термодинамического расчета и составили  $7,7 \pm 1,7$  и 6 ppm соответственно.

7. При анализе кривых газовой выделения азота из образцов рельсовой стали, к нитриду титана рекомендуется относить только те пики, которые попадают в температурный диапазон расчетных температур  $T_b, T_m \pm 50-60K$ .

8. Показано, что включения нитрида титана оказывают негативное влияние на эксплуатационную стойкость рельсов.

9. Даны рекомендации по оптимизации технологии выплавки рельсовой стали в условиях ОАО "НТМК". Рекомендуется 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. Также, для препятствия попаданию азота в металл, необходимо избегать процессов вторичного окисления при разливке стали.

### **Глава 3. Разработка экспресс-методики, на базе метода высокотемпературной экстракции в несущем газе, для определения растворенного азота в углеродистой стали.**

В ходе данной работы на базе метода высокотемпературной экстракции в несущем газе была разработана экспресс-методика определения содержания растворенного азота в углеродистых сталях на примере кордовой и арматурной стали (производства БМЗ) выплавленной с применением разных технологий микролегирования. Также эта методика была отработана на ГСО СГ-1. Для подтверждения правильности полученных данных по разработанной методике был применен метод высокотемпературной водородной экстракции (см. пункт 1.5.2).

#### **3.1 Материалы для исследования**

Как известно [127, 128], холодное волочение при производстве катанки связано с протеканием в ней процессов динамического и статического деформационного старения. Как было сказано в главе 1, в основе процессов деформационного старения лежит взаимодействие атомов примесей внедрения (таких как углерод и азот) с дислокациями с образованием атмосфер Коттрелла. Процесс старения приводит к резкому снижению пластичных свойств металла при увеличении прочности.

В данной работе были исследованы образцы кордовой и арматурной стали промышленных плавок производства БМЗ, выплавленной с применением различных технологий легирования. Химический состав исследуемых образцов представлен в таблице 9. 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 9. Химический состав исследуемых образцов кордовой и арматурной стали

Марка	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
Арх-V	0,16	0,27	0,76	0,010	0,04	0,06	0,11	0,21
Арх-B	0,16	0,24	0,64	0,012	0,02	0,08	0,12	0,25
Арх-1	0,10	0,25	0,56	0,007	0,014	0,10	0,13	0,21
70К	0,72	0,22	0,51	0,007	0,007	0,03	0,03	0,05
80К	0,82	0,21	0,50	0,009	0,010	0,02	0,02	0,03
80К+Ti	0,82	0,22	0,50	0,007	0,013	0,03	0,02	0,03
90К+Cr	0,93	0,21	0,30	0,005	0,006	0,21	0,02	0,03
96Cr	0,97	0,24	0,32	0,006	0,004	0,22	0,02	0,02
Марка	Al	Ti	Mo	V	Nb	B	W	
Арх-V	0,002	0,001	0,01	0,06	0,002	0,001	0,003	
Арх-B	0,002	0,001	0,01	0,002	0,002	0,005	0,002	
Арх-1	0,024	0,001	0,01	0,002	0,002	0,0001	-	
70К	0,001	0,0001	0,01	0,001	0,002	0,0001	-	
80К	0,001	0,001	0,008	0,001	0,004	0,0001	-	
80К+Ti	0,002	0,006	0,008	0,001	0,003	0,0001	-	
90К+Cr	0,001	-	0,008	0,001	0,002	0,0001	-	
96Cr	0,002	-	-	-	-	-	-	

### 3.2 Технология производства металлокорда и арматуры

Сталь для металлокорда и арматуры выплавляется (в условиях БМЗ) в стотонной дуговой электропечи и последующей обработкой на установке печь-ковш и вакуумированием на RH-вакууматоре. После чего, сталь разливают на МНЛЗ в виде круглых заготовок диаметром 200 мм.

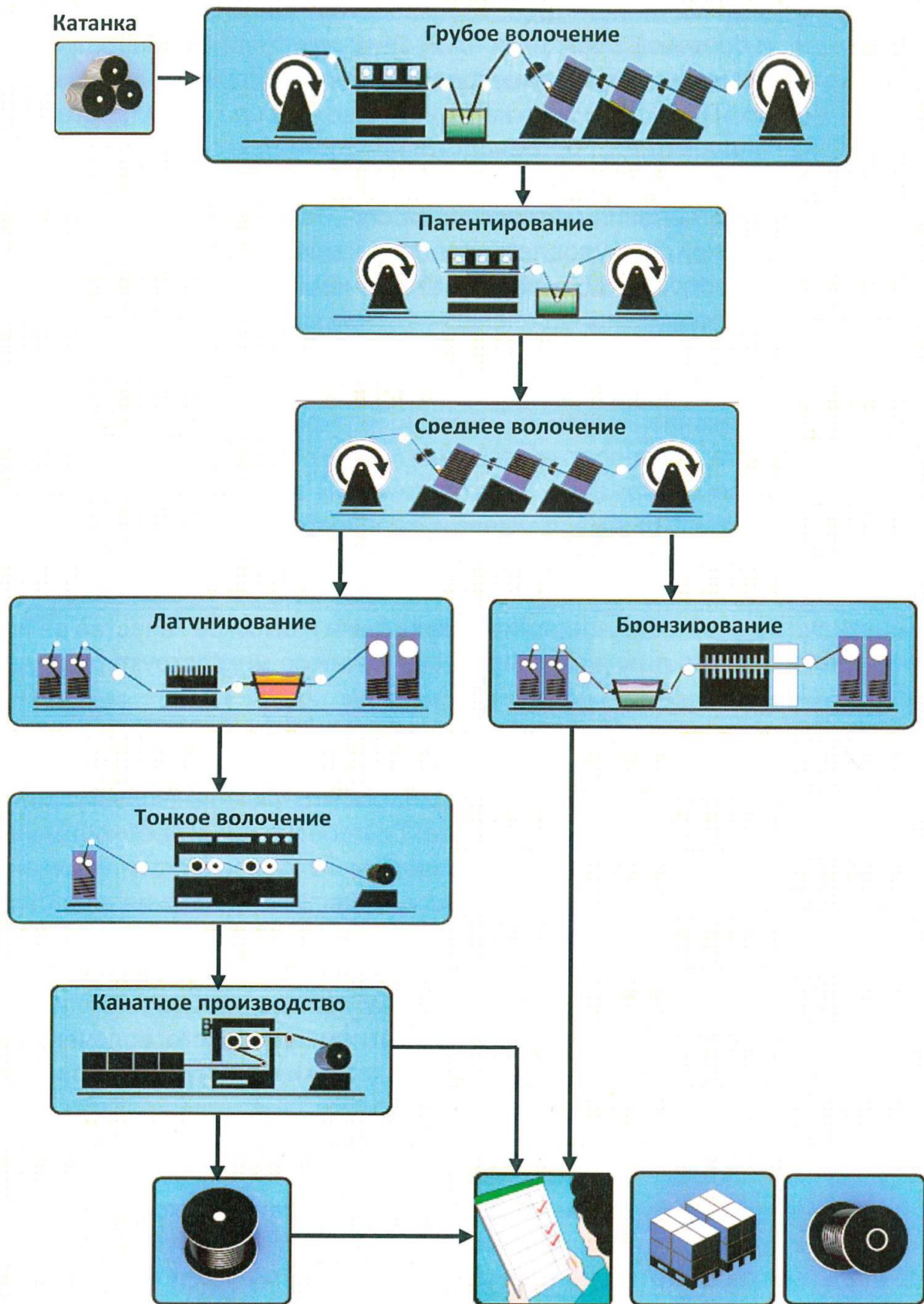


Рисунок 36. Схема технологического процесса метизного производства [129]

Технологический процесс изготовления металлокорда состоит из следующих стадий (рис. 36) [129]:

- травление катанки в соляной кислоте (удаление окалины) для последующего волочения,

- грубое волочение или прямое волочение на передельный диаметр,

- промежуточное патентирование холоднотянутой проволоки (для проволоки диаметром  $\leq 0,2$  мм). После промывки проволока нагревается в печах конвекционного типа до температуры порядка  $1000^\circ\text{C}$  и охлаждается в расплаве свинца при температуре  $550-590^\circ\text{C}$ ,

- среднее волочение холоднокатаной или патентированной проволоки,

- патентирование-латунирование холоднотянутой проволоки.

Латунирование осуществляется с применением электрохимического нанесения слоев меди и цинка и их термодиффузии,

- тонкое волочение латунированной проволоки (0,15-0,56 мм),

- свивка и производство металлокорда.

Для изготовления арматуры используется низкоуглеродистая сталь.

Основные стадии процесса изготовления арматуры:

- механическое удаление окалины на линии волочильного стана путем знакопеременного изгиба,

- нанесение сухой смазки,

- формирование профиля с применением не приводных кассетных устройств,

- намотка на разъемные катушки.

### **3.3 Оборудование и методы для разработки экспресс методики**

#### **3.3.1 Оборудование для проведения высокотемпературной водородной экстракции**

Как говорилось выше, для подтверждения правильности разработанной экспресс-методики был выбран метод высокотемпературной водородной экстракции. Для проведения водородной экстракции была разработана и собрана установка с фотоколориметрическим окончанием. Схема установки представлена на рисунке 37. Установка для проведения высокотемпературной водородной экстракции представляет собой трубчатую печь FRH-70/250/1100 фирмы Linn High Therm, оборудованную системой контроля температуры, регулировки и подачи газов. В качестве газа для продувки печи применяли аргон высокой чистоты (99,9995 %). Для детектирования количества выделившегося азота применяли колориметр Эксперт-003 фирмы Эконикс. Колориметр оборудован монохроматическим источником света с длиной волны 450 нм и системой с магнитной мешалкой. Фиксирование результатов производилось в автоматическом режиме с помощью специального программного обеспечения.

В процессе анализа, ввиду содержания примесей в водороде (таких как влага и кислород), возможно образование оксидной пленки на поверхности стружки образца, которая препятствует диффузии азота из образца в процессе анализа. Содержащийся в несущем газе (водороде) кислород, также может приводить к образованию оксидных пленок на поверхности стружки образца.

Поэтому необходимо проводить дополнительную очистку применяемого водорода. В работе было рассмотрено два способа очистки водорода от примесей – очистка с помощью полупроницаемой мембраны и двухступенчатая химическая очистка.

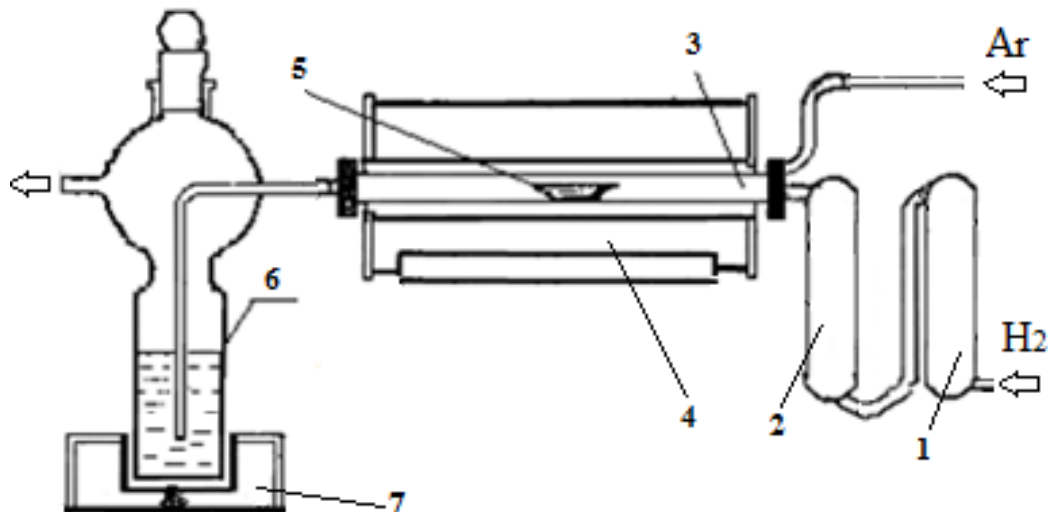


Рисунок 37. Установка для проведения анализа фазового состояния азота в сплавах железа методом высокотемпературной водородной экстракции: 1- первая ступень очистки водорода; 2-вторая ступень очистки водорода; 3-реактор; 4-трубчатая печь; 5-кварцевая лодочка; 6-абсорбер; 7-колориметр с магнитной мешалкой.

Применение полупроницаемой мембраны позволяет получать сверхчистый водород. Для этого была спроектирована и собрана специальная установка, схема которой показана на рисунке 38.

В основе такой очистки лежит процесс пропускания водорода через мембрану (диаметром 50 мм, толщиной 30 мкм) из сплава на основе палладия (PdInRu). Принцип действия мембраны подробно описан в работах [130-132]. Представленная установка хоть и позволяет получать водород высокой чистоты, но процесс трудоемкий и требует много времени.

В качестве альтернативы мембранной очистки был применен метод с двухступенчатой химической очисткой. На первой ступени очистки водород пропускали через  $Mg(ClO_4)$ , для удаления влаги, на второй – через очистной патрон RMSHY-2 фирмы Agilent, для удаления кислорода и азота. Данная



очистка позволяет значительно ускорить очистку водорода при получении газа необходимой чистоты.

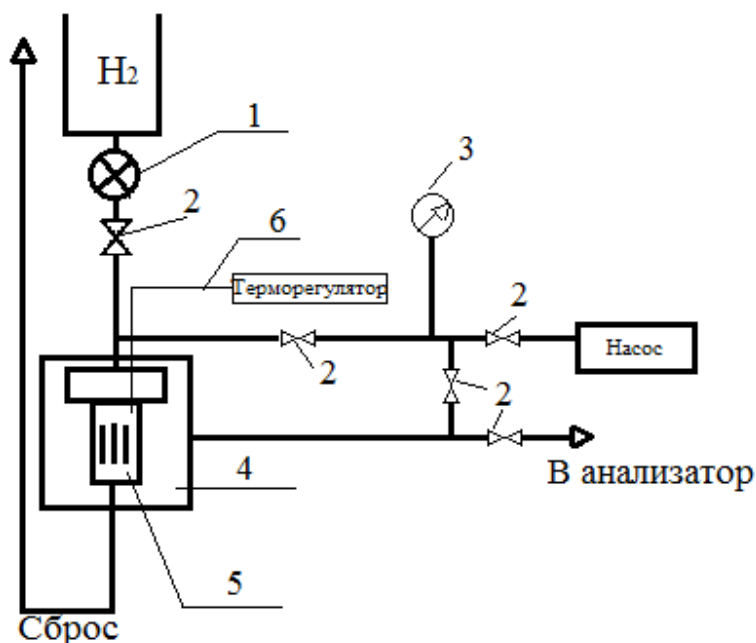


Рисунок 38. Схема очистки водорода с помощью полупроницаемой мембраны. 1- редуктор, 2-вакуумный кран, 3-вакуумметр, 4 – печь, 5 – блок очистки с мембраной, 6 – термопара

### 3.3.2 Оборудование для проведения высокотемпературной экстракции в несущем газе

Определение содержания свободного азота проводили на анализаторе кислорода и азота модели ТС-600 фирмы Лесо. Принцип действия анализатора основан на методе восстановительного плавления образца в печи сопротивления в потоке газа-носителя (гелия). Кислород определяется детектором инфракрасного поглощения по количеству образовавшегося диоксида углерода, азот – детектором теплопроводности. Определение количества выделившихся газов производится автоматически при помощи программы, с учетом веса образца. Схема прибора показана на рисунке 39.

Программа прибора также позволяет вести статистическую обработку результатов. Параметры анализатора представлены в таблице 10.

Таблица 10. Параметры анализатора азота и кислорода ТС-600

Параметр прибора		Определяемый газ	
		кислород	азот
Пределы измерения для навески 1 г, ppm		0,05—50000	0,5—30000
Прецизионность,	мкг/г	0,025	
	% СКО	0,5	
Читаемость результата, ppm		0,01	
Калибровка		По стандартным образцам, по газ. дозе	

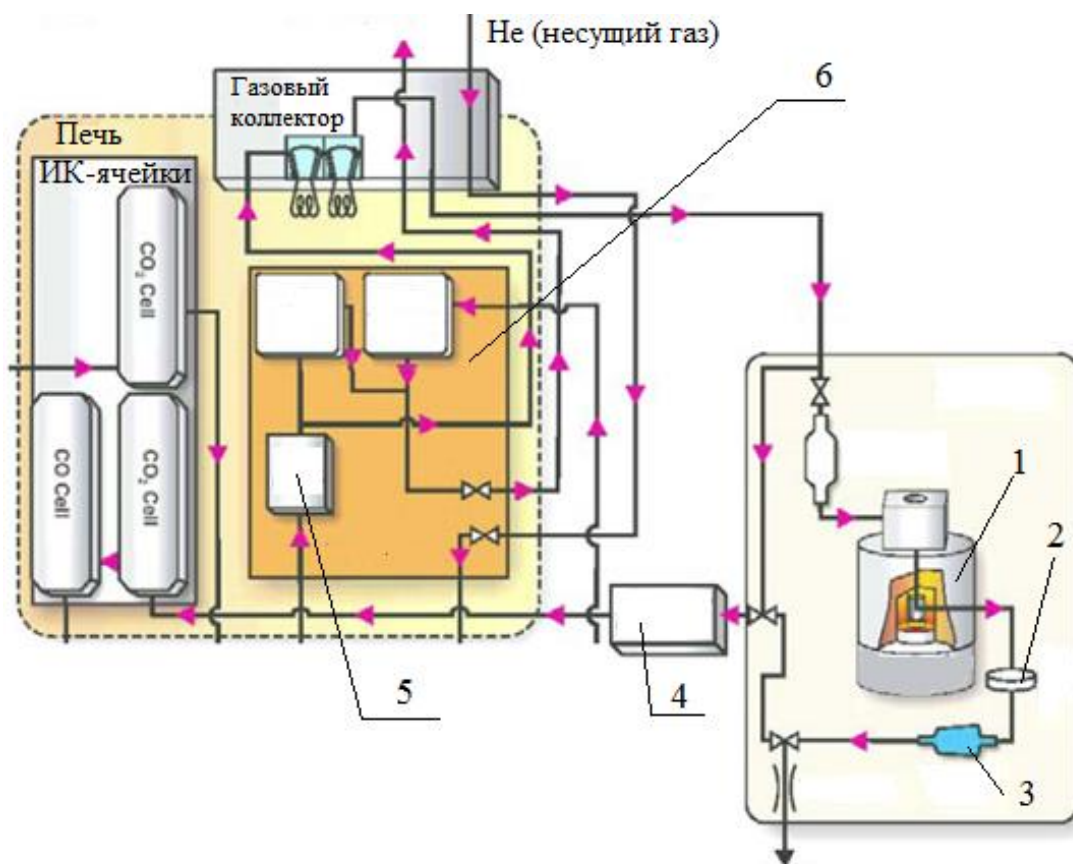


Рисунок 39. Схема газоанализатора ТС-600. 1 – печь сопротивления с графитовым нагревателем, 2 – фильтр грубой очистки, 3 – фильтр тонкой очистки, 4 – регулятор потока, 5 – измеритель потока, 6 – детектор теплопроводности для определения азота

### **3.4 Прободготовка образцов и проведение анализа**

#### **3.4.1 Метод высокотемпературной водородной экстракции**

В связи с тем, что процесс прободготовки образцов для определения растворенного азота в металле может оказывать существенное влияние на результаты анализа, необходим поиск и отработка оптимальных параметров при отборе стружки. В работе методом высокотемпературной водородной экстракции были проанализированы образцы стали марок 96Cr, 80K, Арх-1, Арх-В (см. таблицу 9), ГСО СГ-1.

Прободготовку образцов проводили на токарном станке с отбором стружки и ее последующем фракционированием на серии сит, с получением стружки размером  $\leq 200$  мкм. Перед прободбором поверхность образца зачищалась для удаления окисленного слоя. Были проведены методические эксперименты, в которых показано, что при обработке образцов на токарном станке с различной скоростью вращения, а именно, 550 и 200 и 150 об/мин, определенная 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. Также перегрев стружки привел к образованию оксидной пленки на ее поверхности, что препятствовало экстракции азота из образца в процессе анализа. Было установлено, что оптимальная скорость вращения образца в токарном станке составляет не более 200 об/мин. Для избегания попадания частиц режущего инструмента в стружку образца в процессе прободготовки рекомендуется использовать резцы из твердых сплавов на основе вольфрама типа ВК. Стружку образца рекомендуется отбирать непосредственно перед анализом, во избежание ее окисления.

Калибровку колориметра проводили с помощью ГСО 7015-93 методом разбавления по семи точкам: 0.0375, 0.75, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 мг/л. Для построения градуировочного графика в мерную колбу на 50 мл помещали раствор, содержащий 2 мг/л  $\text{NH}_4$ . Из данного рабочего раствора путем разбавления каждого последующего раствора вдвое, готовились остальные градуировочные растворы. Одновременно готовили контрольный раствор, не содержащий  $\text{NH}_4$ . Измеряли оптическую плотность растворов сравнения на фотоколориметре при длине волны 450 нм. По полученным данным строили градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию ионов аммония в мг/л, а по оси ординат - соответствующие им значения оптических плотностей. Полученный график имеет прямолинейный характер и представлен на рисунке 40.

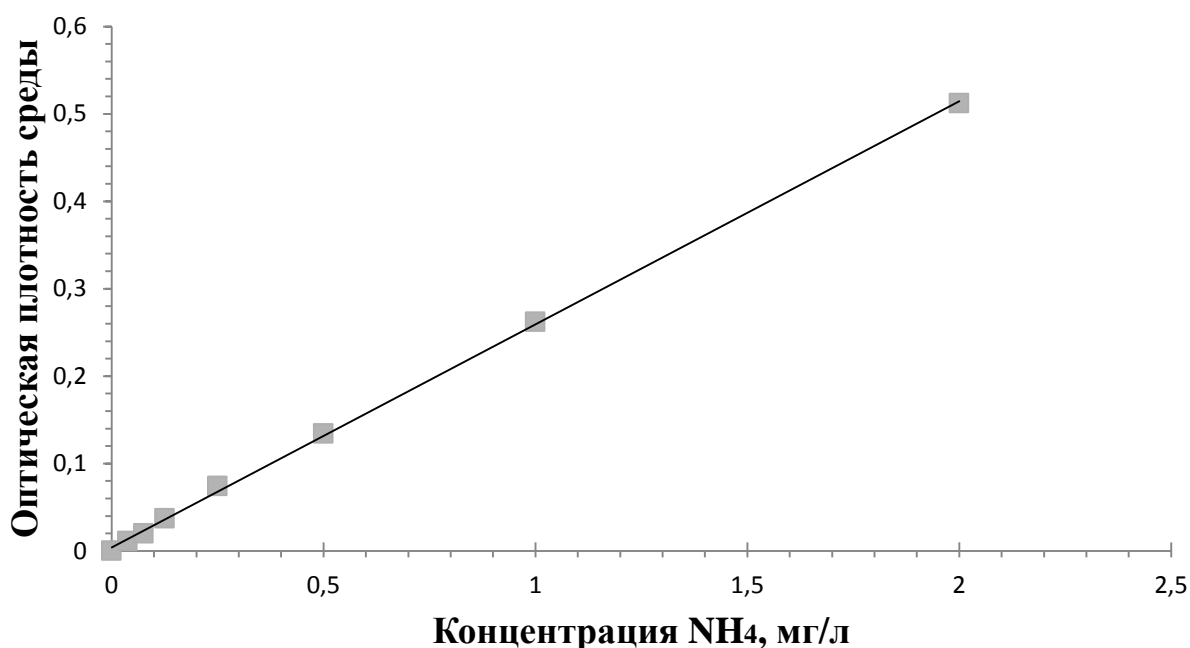


Рисунок 40. Калибровочный график колориметра

Перед каждым измерением концентрации растворенного азота в образцах, проводили анализ холостой пробы для оценки влияния фонового сигнала на результаты анализа. Полученные данные при анализе холостой пробы вычитались из результатов анализа растворенного азота. Анализ

холостой пробы осуществляется аналогично анализу образца. На рисунке 41 представлена кривая выделения азота из образца кордовой стали в ходе водородной экстракции с учетом поправки на холостой опыт.

Процесс определения растворенного азота методом высокотемпературной водородной экстракции включает себя несколько стадий. На первой стадии подготовленная стружка образца (массой 0,5-1 гр.) в кварцевой лодочке помещается в кварцевый реактор в печи. После этого систему продувают аргоном в течении 8-10 мин с расходом 100 мл/мин. Затем реактор заполняется водородом и образец отжигается при температуре 200 °С в потоке водорода в течение 5-7 мин.

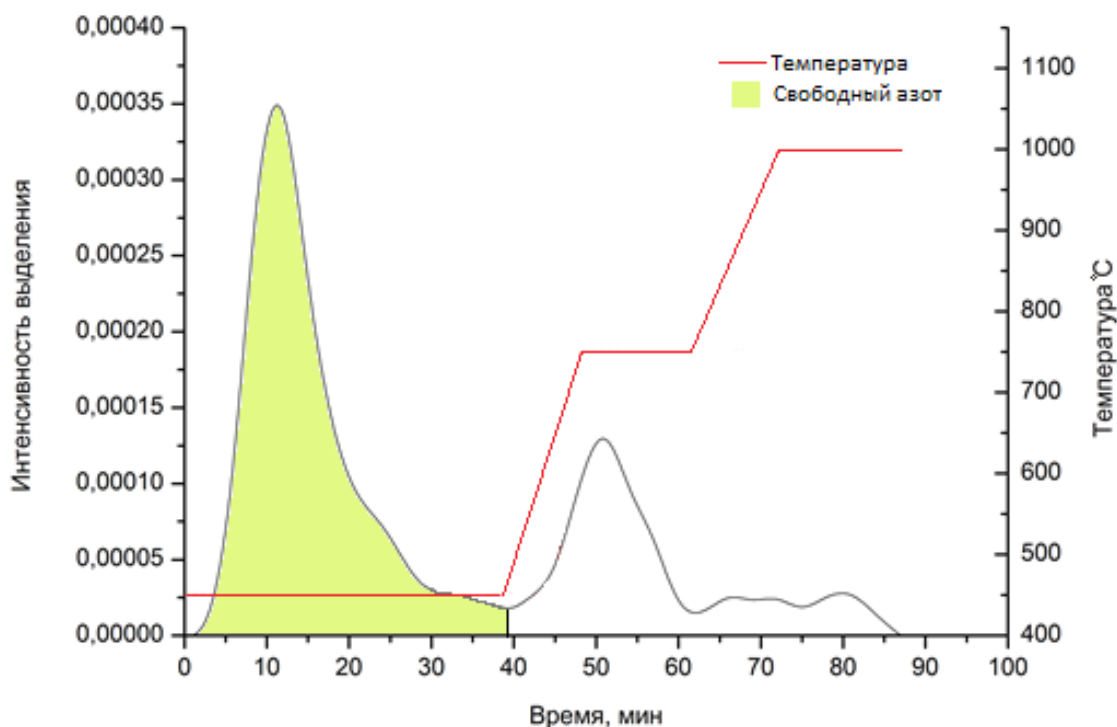


Рисунок 41. Кривая выделения азота из образца кордовой стали в процессе высокотемпературной водородной экстракции

В ходе анализа применяется ступенчатый нагрев: 450-750-1000 °С. Время выдержки на каждой ступени определяли в зависимости от интенсивности образования аммиака и варьировали исходя из общей

концентрации азота в образце. 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 и бидистиллированной безамиачной воды объемом 50 мл (использование более концентрированных растворов может привести к выпадению бурого осадка и повлиять на результаты анализа). Реакция взаимодействия образовавшегося аммиака с реактивом Несслера с образованием окрашенного соединения представлена ниже:



Количество образовавшегося аммиака определяли через оптическую плотность среды. Фиксирование результатов проводили с помощью компьютера в автоматическом режиме каждые 3 минуты. Концентрация свободного азота, выделившегося из образца, пропорциональна концентрации катионов аммония, образовавшихся в ходе реакции аммиака и водного раствора реактива Несслера, которая рассчитывалась по формуле:

$$C_{\text{N}_2} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{NH}_4^+}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\% \quad (28)$$

По завершении экстракции азота печь выключали, образец охлаждался в реакторе в токе водорода. При достижении температуры в печи  $60^{\circ}\text{C}$  подачу водорода прекращали и продували систему аргоном. После каждого анализа абсорбер и лодочку промывали концентрированной соляной кислотой и дистиллированной водой, после чего сушили в сушильном шкафу при температуре  $130^{\circ}\text{C}$ .

### **3.4.2 Метод высокотемпературной экстракции в несущем газе**

Как было указано выше, для определения растворенного азота методом высокотемпературной экстракции в несущем газе применяли газоанализатор модели ТС-600. Методика пробоподготовки образцов для метода высокотемпературной экстракции соответствует пробоподготовке для водородной экстракции. Масса навески образца для анализа составляла 1гр. При анализе использовали двойные графитовые тигли производства Лесо внешний – 780-890, внутренний – 775-431. Контроль температуры в газоанализаторе осуществляется по показаниям электрической мощности (Р, Вт). 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  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $\approx 1500$  Вт) и выдерживается при этой температуре до окончания экстракции растворенного азота. Температура анализа была выбрана, исходя из расчетных температур начала диссоциации основных нитридов присутствующих в анализируемых образцах (методика расчета температур диссоциации нитридов представлена в главе 2). Зависимость температуры начала диссоциации основных нитридов, присутствующих в кордовой и арматурной стали, от концентрации нитридообразующего элемента в стали представлена на рисунке 42.

Калибровку ячейки теплопроводности проводили с помощью стандартных образцов 501-646, 502-197 фирмы Лесо, содержание азота в которых составляет  $0,0022 \pm 0,0002\%$  и  $0,0039 \pm 0,0007\%$  соответственно. Пример кривой экстракции азота в процессе высокотемпературной экстракции в несущем газе представлен на рисунке 43.

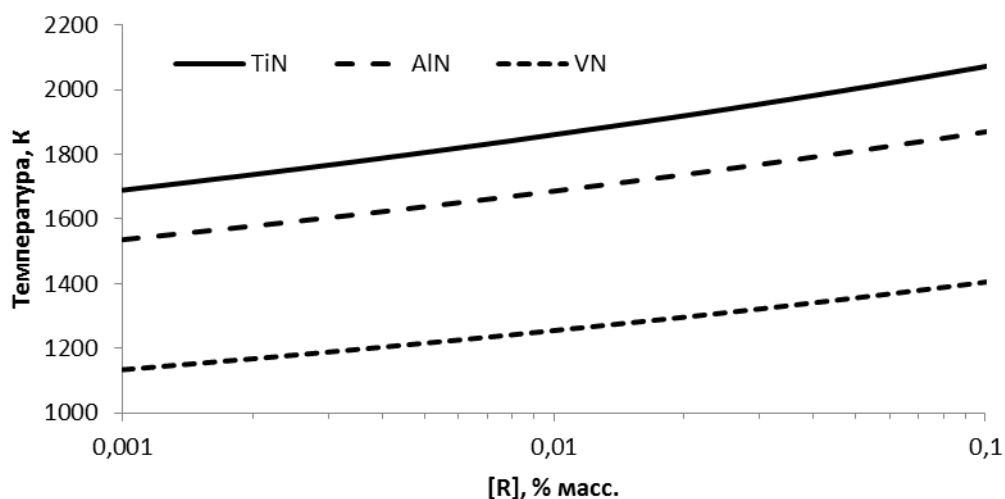


Рисунок 42. Зависимость температуры начала диссоциации нитридов от концентрации нитридообразующих элементов.

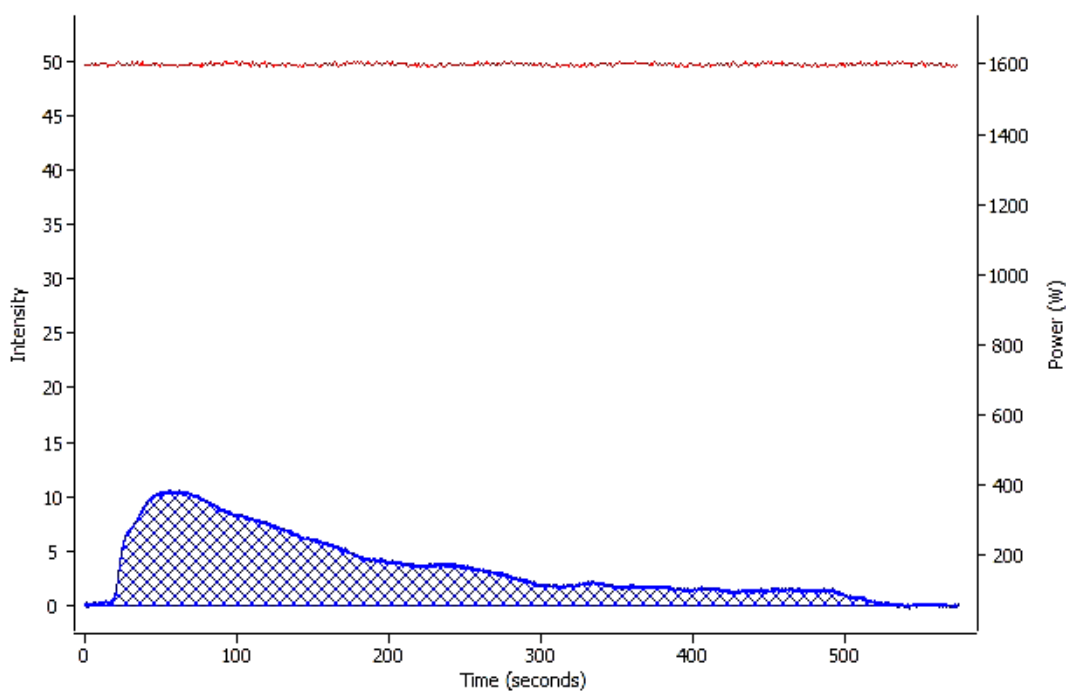


Рисунок 43. Кривая выделения свободного азота на анализаторе ТС-600



Градуировку температуры в тигле перед анализом осуществляли при помощи пирометра IS5 «Imras» (Характеристики пирометра представлены в таблице 11).

Таблица 11. Технические характеристики пирометра IS5 «Imras»

Диапазон измерения температуры, °С	799-2500
Точность, °С	<1500 °С 0,3% >1500 °С 0,5%
Диаметр области измерения на расстоянии 25 см	1,6 мм

Пирометр калибровали по температурам плавления чистых металлов Pt, Si. Кусочки Si и Pt помещались в графитовый нагреватель и линейно нагревались. При достижении момента начала плавления металла, который фиксировали визуально через смотровое окно, нагрев прекращали и фиксировали значение электрической мощности. После этого подбирали коэффициент черноты (степени излучения  $\epsilon$ ) пока пирометр не показывал верную температуру. В работе коэффициент  $\epsilon$  составил 0,78.

После калибровки пирометра, проводили градуировку температуры нагревателей (внутренних тиглей). Погрешность контроля температуры анализа составляет порядка  $\pm 30$  К. Пересчет мощности в температуру осуществляется по следующей формуле, через калибровочные коэффициенты Factor и Offset:

$$T = \text{Factor} \cdot (\text{Offset} + f(P)) \quad (29)$$

Где  $f(P) = 0,613 \cdot P - 4,27 \cdot 10^{-5} \cdot P^2$  [133]. Градуировку выполняли не менее, чем по трем тиглям 775-431, так как разброс температуры для различных тиглей может составлять  $\pm 50$  °С.

### 3.5 Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты определения свободного азота в образцах кордовой и арматурной стали, а также ГСО СГ-1, полученные двумя описанными методами, представлены в таблице 12. Количество связанного азота определялось разницей между общим и свободным азотом. Исходя из того, что результаты хорошо коррелируют между собой, можно говорить о правильности выбранных параметров экспресс-методики. Основные параметры разработанной для газоанализатора Лесо модели ТС-600 экспресс-методики представлены ниже:

Purge time	25 сек
Outgas time	30 сек
Outgas power	3000 Вт
Analyze temperature	1000° С (1500-1600 Вт)
Analyze time	600 сек

Таблица 12. Результаты определения содержания свободного азота в образцах сталей, полученные двумя методами

Марка	N свободн., ppm (ТС600)	N свободн., ppm (Водородн. экстр)	Общий азот, ppm
Арх-В	28,3±5	28,4±6,4	91±3
Арх-1	70,2±9,8	72,5±9,6	117±5
80К	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	63±4

Исследования, проведенные по десяти параллельным измерениям образца стали марки Арх-1 показали, что СКО определения методом высокотемпературной экстракции в несущем газе не превышает 10 ppm.

С помощью экспресс-методики было определено содержание свободного азота в десяти образцах кордовой и арматурной стали выплавленной с добавками различных нитридообразующих элементов. Результаты анализов представлены в таблице 13.

Таблица 13. Результаты определения свободного азота на газоанализаторе ТС-600

Марка стали	Общее содержание азота, ppm	N свободный, ppm
96Cr	50±4	30,6±3,7
96Cr	30±3	17,7±3,7
96Cr	40±1	31,4±5,2
90K+Cr	47±2	30,2±6,1
80K	60±2	45,0±2,7
80K+Ti	55±4	17,4±3,2
70K	61±3	45,2±4,8
Арх-1	117±5	70,2±9,8
Арх-V	116±7	85,7±6,4
Арх-B	91±3	28,3±5

На рисунке 44 отображена доля свободного азота в проанализированных образцах стали.

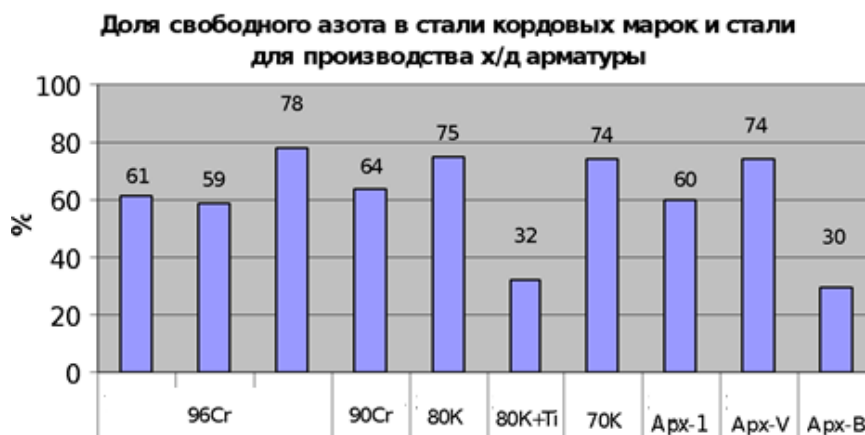


Рисунок 44. Доля свободного азота в исследуемых образцах кордовой и арматурной стали

Количественный анализ свободного азота показал, что арматурная сталь легированная бором содержит значительно меньше свободного азота, в сравнении со сталью легированной ванадием и алюминием. Как видно из таблицы 5, 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. Результаты механических испытаний представлены в таблице 14.

Таблица 14. Результаты механических испытаний образцов арматурной стали

Арматура диаметром <b>8,0 мм</b> , изготовленная из опытной катанки ( <b>Арх-В</b> )					
1	2	3	4	5	6
Параметры	Кол-во изм.	Средн.	СКО	Мин.	Макс.
Временное сопротивление разрыву, $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	57	597	17	561	643
Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	57	553	17	512	596
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	57	<b>1,080</b>	0,008	1,060	1,099
Полное относительное удлинение при максимальной нагрузке, $Agt$ , %	57	4,7	0,79	3,3	6,7
Арматура диаметром <b>8,0 мм</b> , изготовленная из серийной катанки ( <b>Арх-1</b> )					
Временное сопротивление разрыву, $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	85	645	14	580	672
Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	85	605	14	542	631
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	85	<b>1,066</b>	0,006	1,045	1,090

продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6
Полное относительное удлинение при максимальной нагрузке, $Agt$ , %	85	5,6	0,64	4,1	7,3
Арматура диаметром <b>10,0 мм</b> , изготовленная из опытной катанки ( <b>Арх-В</b> )					
Временное сопротивление разрыву, $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	52	592	24	550	680
Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	52	538	27	505	640
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	52	<b>1,101</b>	0,017	1,063	1,130
Полное относительное удлинение при максимальной нагрузке, $Agt$ , %	52	5,04	0,84	3,7	6,8
Арматура диаметром <b>10,0 мм</b> , изготовленная из серийной катанки ( <b>Арх-1</b> )					
Временное сопротивление разрыву, $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	37	634	13	579	678
Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	37	593	14	524	615
$\sigma_B / \sigma_{0,2}$	37	<b>1,069</b>	0,007	1,060	1,100
Полное относительное удлинение при максимальной нагрузке, $Agt$ , %	37	5,3	0,78	3,8	7,7

Как видно из таблицы 14 легирование стали бором позволяет повысить пластические свойства стали. Снижение доли свободного азота позволит снизить влияние деформационного старения стали. Основной показатель, по которому можно наблюдать эффект снижения деформационного старения - рост отношения предела прочности к пределу текучести.

Легирование кордовой стали титаном (в отличие от сталей серийного производства 80К, 70К, 96Cr) также показало эффективность в снижении доли свободного азота в металле, однако, подобное легирование приводит к

образованию недеформируемых нитридов титана являющихся концентраторами напряжений, которые, при волочении проволоки и свивке корда, приводят к повышенной обрывности.

### **3.6 Выводы по главе 3**

1. Показана возможность применения метода высокотемпературной экстракции в токе несущего газа для определения концентрации свободного азота в углеродистых сталях.

2. Разработана экспресс-методика определения свободного азота методом высокотемпературной экстракции в несущем газе в углеродистых сталях. Разработанная методика позволяет получать хорошую воспроизводимость результатов при сокращении времени анализа со 120-ти до 10-ти минут.

3. Разработана методика пробоподготовки образцов углеродистой стали. Показано, что при пробоподготовке образца на токарном станке, скорость вращения образца не должна превышать 200 об/мин. Также, рекомендуется применять режущий инструмент из твердых сплавов на основе вольфрама для препятствия попадания частиц инструмента в образец.

4. Показана высокая эффективность легирования арматурной стали бором, что позволяет значительно снизить содержание растворенного азота в металле. Легирование бором позволяет снизить эффект деформационного старения стали.

## Общие выводы по диссертационной работе

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 СО.

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 плавов 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.



## Список литературы

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Москва: Metallurgizdat, 1969.
2. Humbert J.C., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys // Trans. met. AIME, No. 218, 1960. с. 1076-1088.
3. Sieverts A. Solubility of hydrogen, deuterium и nitrogen in iron // Zeit. phys. chem., Vol. 183, 1938. с. 19-37.
4. Лев И.Е., Покидышев В.В. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа. Москва: Metallurgiya, 1987. 39 с.
5. Ogawa T., Aoki S., Sakamoto T., и Zaizen T. The Weldability of Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steel: Part 1-Chloride Pitting Corrosion Resistance // WELDING RESEARCH SUPPLEMENT, No. 61, №5 1982. с. 139.
6. Карнаухов М.М., Морозов А.Н. Кинетика растворения азота в жидком железе и сплавах его с кремнием // Известия АН СССР, №6 1961. с. 735-747.
7. Chipman J., Murphy J. // Iron и steel div. AIME, Vol. 116, 1935. с. 179.
8. Nasser G. // Stahl und Eisen, Vol. 68, 1948. с. 22.
9. Schenk H., Frohberg M.G., и Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II) // Arch Eisenhüttenw, Vol. 33, №9 1959. с. 533-537.
10. Schenk H., Frohberg M.G., и Heinemann H. Untersuchungen Zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen im Druckbereich bis zu vier

Atmosphären // arch Eisenhüttenw, Vol. 33, №9 1962. с. 593-600.

11. Fischer W., Hoffman A. // Arch. Eisenhüttenwesen, Vol. 33, №2 1962. с. 200.
12. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. Москва: Metallurgiya, 1968. 232-236 с.
13. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys, II kinetics // Trans. Met. Soc. AIME , Vol. 227, №4 1963. с. 844-855.
14. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И., и Козина Л.Н. Азот в металлах. Москва: Metallurgiya, 1976. 109-111 с.
15. Swinburn D. The separation и determination of nitride phases in steel, British Steel, CDL/CAC/48/74, 1974.
16. Kretschmer M., Koch K.H. Estel-berichte aus forschung und entwicklung unserer werke // Nitridbildung in mikrolegierten stahlen - Moglichkeiten der qualitativen und quantitativen beschreibung. 1976. Vol. 11.
17. Seung C.B., Sung-Ho P., Ohjoon K., Dong-Ik K., и Kyu Hwan O. Effects of nitrogen on mechanical properties of cold rolled TRIP-aided steel sheets // ISIJ International, Vol. 46, №4 2006. с. 559-605.
18. Lenel U.R., Knoff B.P. Structure и propeties of corrosion and wear resistant Cr-Mn-N steels // Met. Trans., Vol. 18, №5 1987. с. 847-855.
19. Шпицын С.Я. Структура 18%-ой хромистой стали со сверхравновесным содержанием азота // Проблемы специальной металлургии, №4 1996. с. 55-60.
20. Блинов В.М. Фазовые и структурные превращения в высокоазотистых аустенитных сплавах Fe-18%Cr // МиТОМ, №9 1998. с. 13-15.

21. Gavriljuk V.G., Yakovenko P.G., и Ullakko K. Influence of nitrogen on vibration damping and mechanical properties of Fe-Mn alloys // Scripta Materialia, Vol. 38, №6 1998. с. 931-935.
22. Kubota S., Xia Yu, и Tomota Y. Work-hardening behavior and evolution of dislocation microstructures in high-nitrogen bearing austenitic steels // ISIJ Int., Vol. 38, №5 1998. с. 474-481.
23. Герасимов С.А. Влияние структурных факторов на износостойкость азотированных сталей // Трение и износ, Vol. 19, №2 1998. с. 227-230.
24. Зуев Л.Б., Дубовик Н.А., и Пак В.Е. О природе упрочнения высокоазотистых сталей на основе железохромомарганцевого аустенита // Изв. ВУЗов Черная металлургия, №10 1997. с. 61-64.
25. Fujukura M., Takada K., и Ishida K. Influence of nitrogen and manganese on mechanical properties Of Fe-18%Cr-10%Ni stainless steel // Trans. Iron Steel inst. jap., Vol. 15, №9 1975. с. 464-469.
26. Торхов Г.Ф. Структура и свойства высокоазотистых коррозионно-стойких аустенитных сталей // МиТОМ, №11 1978. с. 8-11.
27. Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сплавов Fe-18%Cr, содержащих до 2% Ni // Металлы, №2 1998. с. 38-43.
28. Byrnes M.L., Grujicic M., и Owen W.S. Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel // Acta Metall, Vol. 35, №7 1987. с. 1853-1862.
29. Gavriljuk V.G. Effect of nitrogen on the temperature dependance of the yield strength of austenitic steels // Acta Mater., Vol. 46, №4 1998. с. 1157-1163.
30. Elliott N. X-ray scattering factor of nitrogen in Fe<sub>4</sub>N // Phys. Rev., Vol. 129,

1963. с. 1120-1121.

31. Nakajim H., Ohashi Y., и Shiiki K. Effect of N atom and lattice constant on electric structures and magnetic properties of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> calculated by band structure calculation based on local-density approximation // J. of magnetism and magnetic materials, Vol. 167, №3 1997. с. 259-263.
32. Ефименко С.П. Азотсодержащие мартенсито-старяющие стали на основе 15%Cr-5%Ni-2%Cu - перспективный конструкционный материал // Перспективные материалы, №1 1997. с. 66-69.
33. Гойхенберг Ю.Н., Журавлев Л.Г., и Смирнов М.А. Сопротивление коррозионному растрескиванию высокоазотистой аустенитной стали после высокотемпературной термомеханической обработки // Физика металлов и металловедение, Vol. 86, №1 1998. с. 154-161.
34. Graeme P., Alan H., и Haus C. Effect on enhancement in surface nitrogen concentration on the corrosion and fatigue properties of austenitic steel wire rod // ISIJ Int., Vol. 36, №7 1996. с. 867-872.
35. Briant C.L., Mulford R.A., и Hall E.L. Sensitization of austenitic stainless steels // Corrosion, Vol. 38, №9 1982. с. 468-477.
36. Aruma S., Miyuki H., и Kudo T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steel // ISIJ Int., Vol. 36, №7 1996. с. 793-798.
37. 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.
38. Снитко Ю.П., Введенский А.В., и Королев Н.В. Сборник докладов

юбилейной рельсовой комиссии // Расчет растворимости карбонитридов в рельсовой стали. Новокузнецк. 2002.

39. Базалеева К.О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей (обзор) // *Металловедение и термическая обработка металлов*, №10 2005. с. 17-24.
40. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. Москва: *Металлургия*, 1975.
41. Wriedt H.A., Darken L.S. Lattice defects and solution of nitrogen in a deformed ferritic steel. Experimental data and thermodynamic analysis // *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 233, №1 1965. с. 111.
42. Cottrell A.H., Bilby B.A. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron // *Proceedings of the Physical Society. Section A*, Vol. 62, №1 1949. с. 49-62.
43. Бабич В.К., Гуль Ю.П., и Долженков И.Е. Деформационное старение стали. Москва: *Металлургия*, 1972.
44. Щербаков Э.Д., Лапин В.П. Влияние деформационного старения на свойства различных изделий из стали // *Литье и металлургия*, №3 2010. с. 216-221.
45. Erdmann-Jesnitzer F., Precht W. Magnetische Messungen zur ein- und zweiphasigen Entmischung von Stickstoff in Alpha-Eisen bei Alterung von Eisen // *Arch. Eisenhutw*, Vol. 33, №10 1962. с. 669-679.
46. Beeghly H.F. Behavior of nitrogen and some of its compounds in steel // *Anal. Chem.*, No. 24, №7 1952. сс. 1095-1100.
47. Beeghly H.F. Determination of aluminium nitride nitrogen in steel // *Anal. Chem.*, Vol. 21, №12 1949. сс. 1513-1519.

48. Beeghly H.F. Determination of nonmetallic compounds in metals // *Anal. Chem.*, №11 1952. cc. 1713-1721.
49. Beeghly H.F. The determination of nitrides in metals // *The iron and steel institute*, No. 68, 1960. cc. 183-191.
50. *Methods for the sampling and analysis of iron, steel and other ferrous metals*, BS Handbook no. 19. London: British Standards Institution, 1970.
51. White G. In: *Proc. 24th Chemists Conf. Scarborough*. 1971. cc. 79-85.
52. Lev I.E., Lazarev B.G. Determination of Aluminum Nitride in Iron Alloys by a High-Temperature Hydrogen Extraction // *Industrial Laboratory*, №5 1984. cc. 434-436.
53. Jaudon E. International Commission for the study and rationalisation of methods analysis for gases in steels and pig iron - Activities of the Nitrogen Sub-Committee, 1959-1968, BISRA, Report MG/D/690/70 1971.
54. Baker A.A., Hedaridge J.B., Keown S.R., Long G.D., Vergano P.A., и Wilson M.I. Determination of the types of nitrogen in steels containing aluminium or titanium by an extraction method with hydrogen // *Analytica Chimica Acta*. №11 1979. Vol. 107. c. 339-347.
55. Oelsen W., Sauer K.H. Zur Frage der Bestimmung des gebundenen und des sich bewegenden Stickstoffs in Stählen // *Arc. Eisenhüttenwesen*, №2 1967. c. 141-144.
56. Bandi W.R., Martin J.F., и Melnick L.M. *Determination of Gaseous Elements in Metals, chemical analysis*. Vol 40. New-York: Wiley-Interscience, 1974. 501-551 c.
57. Narita K. Observation, Identification and Determination of Non-Metallic Inclusion and Precipitate in Steel // *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, Vol. 16, 1976. c. 208-213.
58. Koch W., Sundermann H. Development of methods for isolating structural constituents in steels // *Journal, Iron and Steel Inst.*, Vol. 190, №4 1958. c. 373-381.
59. SAEKI M., KUROSAWA F., и MATSUO M. Micro and State Analysis as

the Basis for Microalloying Techniques // Trans. the Iron and Steel Inst. Japan, Vol. 26, №12 1986. c. 1017-1035.

60. Kretschner M. Analytische Untersuchungen über die Ausscheidung von Nitriden in Stählen (Etudes analytiques concernant la précipitation de nitrures dans les aciers) // Arch. Eisenhüttenwes, Vol. 54, №2 1983. c. 61-71.
61. Bandi W.R., Karp H.S., Straub W.A., и Melnick L.M. Determination of non-metallic compounds in steel—I: Application of differential thermal analysis-effluent gas analysis // Talanta, Vol. 11, №11 1964. c. 1327-1337.
62. Karp H.S., Bandi W.R., и Melnick L.M. DTA-EGA determination of carbides chemically extracted from steel // Talanta, Vol. 13, №12 1966. c. 1679–1687.
63. Bandi W.R., Straub W.A., Buyok E.G., и Melnick L.M. Differential thermal analysis-effluent gas analysis method for identification and determination of nitrides in steel // Analytical chemistry, Vol. 38, №11 1966. c. 1336-1341.
64. Headridge J.B., Keown S.R., и Vergnano P.A. The determination of mobile nitrogen in vanadium steels by the hot hydrogen extraction // Analytica Chimica Acta. 1978. No. 98. c. 157-161.
65. Kawamura K., Otsubo T. Determination of Nitride and Dissolved Nitrogen in Steel by Hydrogen Hot Extraction // ISIJ, 1974.
66. Headridge J.B., Long G.D. The determination of mobile nitrogen in steel using an ammonium ion-selective electrode // Analyst, Vol. 101, №2 1976. c. 103-110.
67. Kretschmer M. Determination of the bound State of N in steels by hot extraction With hydrogen // Arch. Eisenhüttenwes, Vol. 46, 1975. c. 649.
68. Dulski T.R., Raybeck R.M. Determination of Metallurgically Dissolved Nitrogen in Aluminum-Killed, Low Carbon Steel by Hot Extraction with Hydrogen // Analytical Chemistry. 1969. Vol. 41. No. 8.
69. Koch K., Schmolke G., и Kretschmer M. // Arch. Eisenhüttenwesen, Vol. 42, №9 1971. c. 649-653.
70. Bruch J. Entwicklung auf dem Gebiet der Gas-Heitextraktion an festem Stahl mit Untersuchungen zur Bestimmung von Stickstoff in gelüfter und

gebundener Form // Mikrochim. Acta, Vol. 14, №8 1979. с. 525-532.

71. Thierig D et al. NH determination Possibility for separate determination of dissolved nitrogen and different nitrides in steels, Welding Inst., Cambridge (United Kingdom) , Cambridge , WI-Trans--716, 1986.
72. Koch K.H., Kretschmer M., Langenscheid G., и Schmolke G. Chemical-metallurgical analysis. Pt. 2. Determination of nitrogen in steel by reduction with hydrogen // Hoesch Ber, Vol. 40, №2 1971.
73. Kretschmer M., Koch K.H. Estimation of nitrides in steel by hot extraction with H // Radex Rundschau, №4 1977. с. 301-309.
74. Ниблетт Д., Уилкс Д. Внутреннее трение в металлах, связанное с дислокациями // Успехи физических наук, Vol. LXXX, No. 1, №5 1963. с. 125-128.
75. Snoek J.L. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron // Physica, Vol. 8, №7 1941. с. 711-733.
76. Hoogeboom R.F. 7th int. workshop. Progress in analytical chemistry in steel and metal industries // New way of detection for the hot hydrogen extraction of mobile nitrogen. Luxemburg. 2006. с. 251-257.
77. Baker L.J., Parker J.D., и Daniel S.R. The use of internal friction techniques as a quality control tool in the mild steel industry // Journal of Materials Processing Technology, Vol. 143-144, №12 2003. с. 442-447.
78. Bosch P. Bepaling van het gehalte vrij stikstof met de Nh-detectie en de inwendige dempingsmeter // Hoogovens Arch.lab(CRDT)nummer 74560, 1992.
79. Wen Y., Su Q., и Wuttig M. 39th MWSP Conf.Proc. ISS // Interstitial analysis of ultra low carbon and interstitial free steels, vibran technologies. 1998. Vol. XXXV.
80. Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., и Greig D. Thermoelectric Power of Metals. New York: Plenum Press, 1976.
81. Barnard R.D. Thermoelectricity in metals and alloys. London: Taylor & Francis Ltd, 1972.



82. Carabajara S., Merlin J., и Massardier V. Precipitation evolution during the annealing of an interstitial-free steel // *Materials Science and Engineering*, Vol. 281, №4 2000. с. 132-142.
83. Raynaud G.M., Guyot P. Coherent precipitation effect on thermo-power of Al-Cu alloys // *Acta Metallurgica*, Vol. 36, №1 1988. с. 143-147.
84. Brahmi A., Borrelly R. Study of aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N alloy by thermoelectric power measurements // *Acta materialia*, Vol. 45, №5 1997. с. 1889-1897.
85. Biron I., Borrelly R., Delaneau P., и Thomas B.J. Application of Thermoelectric Power Measurements to Control Aluminium Nitride Precipitation in Killed Low-Carbon Steels // *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall.(France)*, №11 1991. с. 725-733.
86. Guetaz V., Massardier V., Merlin J., и Ravaine D. Determination of aluminium nitride or free nitrogen in low carbon steel // *Steel research*, No. 72, 2001. с. 245-249.
87. Imamura N. PITCON 76 // *Abstract proceedings*. 1976.
88. Бокк Д.Н., Лабусов В.А., и Зарубин И.А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением // *Заводская лаборатория*, Vol. 81, №1 2015. с. 92-97.
89. Imamura N., Fukui I., и Ono J. *Proceedings of the International Conference on the Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry Luxembourg*. 1987. С 527.
90. Nyama T., Fukui I., и Imamura N. PITCON 89 1989. С 455.
91. Meilland R., Dosdat L. Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping // *Revue de Métallurgie*, 2002. с. 373-382.
92. Katayanagi S., Matsumoto H., и Kanetsuki K. RAPID EVALUATION OF INCLUSIONS IN MOLTEN STEEL BY EMISSION SPECTROSCOPY-PDA METHOD // *Trans. ISIJ*, Vol. 28, 1988. с. 53-54.

93. Ruby-Meyer F., Willay G. Rapid identification of inclusions in steel by the OES-CDI technique // *Rev Métallurgie-CIT*, 1997. С 378.
94. Slickers K., Gruber J. Spectrometric Determination of Metallic and Non-Metallic Element Amounts in Steel // *Stahl Eisen*, Vol. 103, 1984. С 293.
95. Eggimann P. The analysis of clean steel by digital processing // *Steel Times International*, №5 1999. С. 46.
96. Slickers K., Iten J. Abbauvorgänge bei der spektrometrischen Metallanalyse mit Funkenentladungen in Argon // *Spectrochimica Acta*, Vol. 42B, №6 1987. с. 791-805.
97. Kuss H., Lungen S., и Muller G. Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions // *Anal. Bioanal. Chem.* , Vol. 374, №11 2002. с. 1242-1249.
98. Kuss H.M., Mittelstaedt H., и Mueller G. Inclusion mapping and estimation of inclusion contents in ferrous // *Anal. At. Spectrom.*, Vol. 20, №5 2005. с. 730-735.
99. Ли К. Анализ включений в пробах рельсовой стали с помощью ARL iSpark с методами Spark-DAT., ИМЕТ РАН, Москва, 2014.
100. Laserna J., Vadillo M. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool // *Spectrochimica Acta*, Vol. 59, 2004. с. 147-161.
101. Tognoni E., Palleschi V., Corsi M., и Cristoforetti G. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown // *Spectrochimica Acta*, Vol. 57, 2002. с. 1115-1130.
102. Song K., Lee Y., и Sneddon J. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy // *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 37, №1 2002. с. 80-117.
103. Radziemski L. From LASER to LIBS, the path of technology development // *Spectrochimica Acta*, Vol. 57, 2002. с. 1109-1113.
104. Lee Y., Song K., и Sneddon J. *Laser-Induced Breakdown*. Huntington: Nova Science, 2000. 85-114 с.

105. Шмелев Б.А. // Заводская лаборатория, Vol. 7, №6 1951. с. 671-678.
106. Orths K.V., Weis W. // Giesserei-Forschung, Vol. 25, №2 1973. с. 61-72.
107. Prumbaum V.R., Orths K. Method and apparatus for the rapid determination of gases, oxygen in particular, and of the combined forms in which they are present in metals // Giesserei-Forschung, Vol. 31, №3 1979. с. 71-82.
108. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ - новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль, Vol. 4, №3 2000. с. 244-251.
109. Григорович К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Vol. 73, №1 2007. с. 23-34.
110. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., и Krylov A.S. 50th Chemists Conference, British Steel, // Proceedings. Ashron Hill. 1999. с. 129-131.
111. Hoffman E., Effinger A., и Siefer W. Versuche zur ermittlung des stickstoffgehaltes und seiner bindungen im stahl mittels tragergas-heibextraktionsverfahren // Giessereiforschung, Vol. 46, №1 1994. с. 1-6.
112. Гасик М.И., Григорович К.В. Идентификация типов оксидных включений в стали 110Г13Л по эвалограммам фракционного газового анализа // Проблемы специальной электрометаллургии, №3 2002. с. 39-46.
113. Григорович К.В., Шibaев С.С., Далматов А.Ю., Беляев И.В., и Кольчугина Н.Б. Применение фракционного газового анализа для определения оксидных и нитридных фаз в магнитотвердых материалах // Перспективные материалы. Труды XIX международной конференции "Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы", №3 2008. с. 228-332.
114. 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, №10 2002. с. 17-24.
115. Grigorovitch K.V., Katsnelson A.M., Krylov A.S., и Vvedenskii A.V. International Conference Analytical Chemistry in the Steel and Metal

Industries // New approach to the fractional gas analysis application in metallurgy and material control using oxide separation software developed. Luxemburg. 1995. с. 527-531.

116. Красовский П.В., Григорович К.В. Термодинамика процессов неизотермического восстановления оксидных включений в насыщенных углеродом расплавах // *Металлы*, №2 2002. с. 10-16.
117. Luft B., Lottman J., и Stremming H. Fundamental investigations on the decomposition behavior of selected nitrides // *Steel research*, Vol. 67, №1 1996. с. 3-6.
118. Flock J., Koch K.H., и Ohis K. Versuche zur bestimmung von nitriden in stahlen mit einem tragergasverfahren // *Steel research*, Vol. 59, №1 1988. с. 1-5.
119. Трушникова А.С. Влияние методов определения загрязненности стали неметаллическими включениями и прогноза эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов. Москва. 2009. Диссертация.
120. Григорович К.В., Красовский П.В., Исаков С.А., Горохов А.А., и Крылов А.С. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, Vol. 68, №9 2002. с. 3-9.
121. Wagner S., Pierre R.G. Thermodynamics of the liquid binary iron-titanium by mass spectrometry // *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, №4 1974. с. 887-889.
122. Ямаучи Т., Ичизе Э., и Мори Т. Сборник докладов V советско-японского симпозиума по физико-химическим основам металлургических процессов. Москва: ИМЕТ, 1975. 153-156 с.
123. *Steelmaking data sourcebook*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. 296 с.
124. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., и Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа. Москва: Черметинформация, 1987. 42 с.
125. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Белянчиков Л.Н., Уточкин Ю.И.,

Котельников Г.И., и Пономаренко А.Г. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. Москва: МИСиС, 2007. 318 с.

126. Баталин Г.И., Судацова В.С. Материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических систем // Термодинамика металлических систем. 1979. с. 5-9.
127. Бабич В.К., Гуль Ю.П., и Доженков И.Е. Деформационное старение стали. Москва: Металлургия, 1972.
128. Фетисов В.П. Деформационное старение стали при волочении проволоки. Минск: Белоргстанкинпромиздат, 1996.
129. Микирова З.А., Грицаенко В.И., Барадынцева Е.П., Куренкова Т.П., Кушнарёва В.Ф., и Венслав Ю.М. Дефекты стальных заготовок и металлопродукции белорусского металлургического завода. Жлобин: БМЗ, 2013.
130. Vuxbaum R. 15th BBC Membrane planning conference // Membrane reactors? fundamental and commercial advantages. 1997.
131. Чистов Е.М., Рошан Н.Р. Проницаемость изотопов водорода через мембраны из палладиевых сплавов // Сборник статей: Методики, технологии, аппаратура для работы с тритием, 2001. с. 2-3.
132. Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Международный симпозиум по водородной энергетике // Мембранная очистка водорода в дородной жнергетике. Москва. 2005. с. 175-178.
133. Шибает С.С. Растворимость кислорода в расплавах Fe-Si и контроль оксидных включений в электротехнических, нержавеющей и колесных сталях. Москва. 2006. Диссертация.