

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЛИКВАЦИОННОЙ ПОЛОСЕ ЛИСТОВОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ

А. А. КАЗАКОВ, С. В. РЯБОШУК, П. В. КОВАЛЕВ, Л. С. ЧИГИНЦЕВ\*

*Одним из важных факторов, определяющих металлургическое качество стальных труб большого диаметра для газо- и нефтедобывающей промышленности, является тип, количество и морфология неметаллических включений (НВ), которые остаются в металле после его раскисления и модифицирования. Эта составляющая металлургического качества оказывает значительное влияние на формирование потребительских свойств трубы, определяя ресурс трубопровода в целом, так как неметаллические включения в трубной стали являются одной из причин хладноломкости, низкой коррозионной стойкости [1], растрескивания под напряжением [2], а также оказывают негативное влияние на другие важные свойства металла [3, 4].*

*Ключевые слова: неметаллические включения, ликвационная полоса, микрорентгеноспектральный анализ, карбонитриды, трубная сталь.*

Целью данной работы является исследование неметаллических включений в структуре горячекатаных листов из стали категории прочности Х70, при этом особое внимание уделено раскрытию термовременной природы этих соединений, обнаруженных в ликвационной полосе. Неметаллические включения в ликвационной полосе усиливают ее негативное влияние на коррозионные свойства [5], поэтому их присутствие является основанием для назначения штрафных 0,5 баллов при определении класса согласно методике GB/T13298\*\*.

В данной работе исследовали образцы горячекатаной трубной стали различных производителей листового проката, отобранные по всей толщине листа. Химический состав исследованной стали, %: 0,050–0,096 С; 1,53–1,79 Мп; 0,2–0,32 Si; 0,025–0,19 Cu; 0,001–0,003 S; 0,004–0,011 P; толщина листов 25,5–40 мм.

Шлифы были изготовлены на оборудовании для подготовки проб фирмы Buehler Ltd. Металлографические исследования проводили на моторизованных микроскопах Nikon Epiphot TME и Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенных анализаторами изображения Thixomet Pro, а микрорентгеноспектральный анализ включений (МРСА) — на электронном микро-

скопе Zeiss Supra 55VP с приставкой Inca (Oxford Instruments). Термодинамическое моделирование проводили с помощью коммерческого программного обеспечения Fact Sage с использованием базы данных SGTE, оптимизированной для описания процессов в затвердевающей и твердой стали [6].

Методом микрорентгеноспектрального анализа были выявлены следующие типы неметаллических включений.

**Оксиды.** Мелкие оксидные включения типа  $Al_2O_3$  и  $FeO-Al_2O_3$  размером 2–8 мкм, формирующиеся в жидкой стали во время ее раскисления при разливе и внепечной обработке:  $FeO-Al_2O_3$  — в результате взаимодействия алюминия с переокисленным металлом, а  $Al_2O_3$  — в предварительно раскисленном металле [7]. На этих оксидах, как на подложках, часто выделяются нитриды титана TiN или богатые титаном соединения переменного состава (Ti,Nb,V)(N,C) (рис. 1). Высокое содержание титана в таких соединениях и четкая кубическая огранка включений свидетельствуют об их образовании в жидкой или в затвердевающей стали.

**Сульфиды.** Сульфидные включения, представленные соединениями типа (Mn,Fe)S, вытянуты вдоль направления прокатки. Они усиливают анизотропию микроструктуры листа и образуются при низких остаточных содержаниях кальция в стальном растворе при затвердевании [8].

**Карбонитриды.** По химическому составу карбонитридные соединения можно разделить на следующие подгруппы:

— карбонитриды, богатые титаном (Ti-rich): практически чистый TiN, имеющий кубическую огранку (см. рис. 1) или вытянутые включения типа (Ti,Nb,V)

\* А. А. Казаков, С. В. Рябошук, П. В. Ковалев, Л. С. Чигинцев, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, kazakov@thixomet.ru

\*\* Технические условия на продольно-шовные трубы, сваренные дуговой сваркой под флюсом для проекта «Среднеазиатский газопровод», прил. Q «Определение полосчатой микроструктуры в игольчатой ферритной магистральной трубной стали».

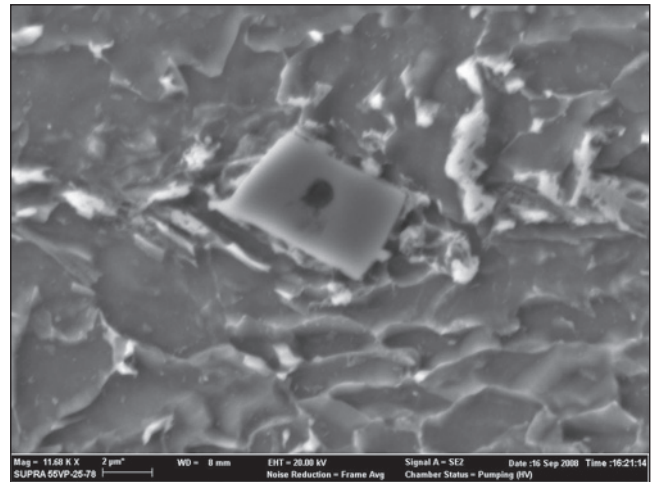
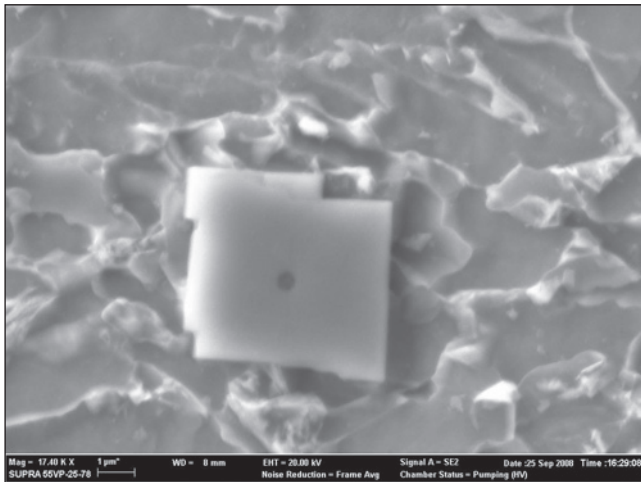


Рис. 1. Многофазные включения на основе оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) с образовавшимся нитридом титана (TiN)

(N,C), содержащие 49–71 % Ti; 7–33 % Nb; 0–1 % V; могут быть одиночными или в составе многофазных конгломератов;

— карбонитриды (Nb,Ti)C, содержащие 65–86 % Nb; 1–20 % Ti, богатые ниобием (Nb-rich): вытянутые угловатые включения, имеющие в отраженном свете бледно-желтый (почти белый) цвет. В процессе черновой прокатки вокруг этих включений образуются характерные полости, при этом соединения (Nb,Ti)C так же, как и вытянутые карбонитриды титана, могут быть причиной локального расслоения структуры. Богатые ниобием карбонитриды также встречаются на поверхности карбонитридов титана (Ti,Nb,V) (N,C), которые служат для них готовой подложкой.

На рис. 2 показана классификация всех типов обнаруженных неметаллических включений по химическому составу. Стрелки указывают на фазы, которые имеют более высокотемпературную природу и

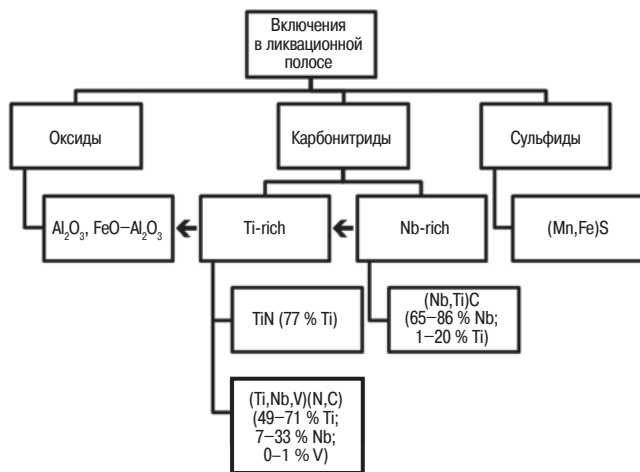


Рис. 2. Классификация неметаллических включений, обнаруженных в ливкационной полосе трубного листа

являются подложкой для выделения фазы более низкотемпературного происхождения.

Для определения термовременной природы обнаруженных типов включений было проведено термодинамическое моделирование фазообразования в жидкой, затвердевающей и твердой стали, при этом исходным для расчетов был выбран средний состав стали, зафиксированный в паспорте плавки. Результаты расчетов в виде зависимостей массы и состава основных фазовых составляющих (расплав, аустенит, феррит) и неметаллических включений в широком температурном диапазоне от начала кристаллизации металла до эвтектоидного превращения представлены на рис. 3, 4.

Сложность вычислений состояла в том, что в среде Fact Sage карбонитридные фазы и аустенит описываются с помощью одной модели твердого раствора с гранцентрированной кубической решетки (FCC1). В связи с этим для получения достоверных результатов расчетов использовали специальную функцию, учитывающую фазовое расслоение (immiscibility gap).

Анализ полученных зависимостей позволяет выделить ряд критических точек, определяющих начало образования соответствующих карбонитридных фаз.

1. Температура начала образования богатых титаном карбонитридов ( $T_{Ti-rich}^o = 1480$  °C) определяется соотношением титана и азота в стали ( $T_{Ti-rich}^o = f([Ti] \cdot [N])$ ), при этом из-за ликвации элементов возможно образование карбонитридов и в затвердевающей стали. В зависимости от момента начала образования в процессе затвердевания форма карбонитридов титана может изменяться от огранных кубических в начале затвердевания до вытянутых прямоугольных в конце затвердевания, образовавшихся при захлопывании дендритной ячейки. При наличии в расплаве готовых подложек на основе  $Al_2O_3$  возможно образование многофазных конгломератов по гетерогенному механизму (см. рис. 1).

2. Температура начала образования богатых ниобием карбонитридов ( $T_{\text{Nb-rich}}^{\circ} = 1095 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) определяется соотношением углерода и ниобия в стали ( $T_{\text{Nb-rich}}^{\circ} = f([\text{Nb}] \cdot [\text{C}])$ ), при этом эти карбонитриды формируются в уже затвердевшем металле в виде четвертичных включений.

3. Точка перегиба на кривой, соответствующей температурной зависимости массы карбонитридов, богатых ниобием и ванадием ( $T_{\text{V}}^{\circ} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), характеризует температуру начала активного карбонитридообразования в твердом растворе с участием ванадия.

Корейские исследователи также сообщают о двух различных типах карбонитридов в аналогичных марках стали, отличающихся содержанием титана и ниобия [9]. Температуры начала образования карбонитридов, полученные в этой работе, согласуются с данными, полученными в настоящем исследовании.

Согласно результатам моделирования, в процессе эвтектоидного превращения при температурах 660–680 °С возможно выделение карбидов типа  $\text{Me}_3\text{C}$  с дальнейшей фазовой перекристаллизацией в  $\text{Me}_7\text{C}_3$  (см. рис. 3). Эти карбиды входят в состав формирующихся бейнитных структур при ускоренном охлаждении горячекатаного листа.

Результаты термодинамического моделирования, в которых за исходное состояние принят средний плавочный состав стали, не всегда объясняют реальный состав карбонитридных фаз (например, повышенное содержание ниобия в богатых титаном (до 33 %) включениях, обнаруженных в середине листа штрипса в зоне ликвационной полосы). Уточненные термодинамические расчеты были проведены с учетом зональной ликвации легирующих и примесных элементов. Степень зональной ликвации оценивали как отношение концентрации соответствующих элементов в центральной зоне с максимальной сегрегацией к аналогичным концентрациям на кромке листа. Измерения проводили методом рентгеновского микроанализа с максимальной площадью зонда, что позволило оценить средние значения концентрации элементов в этих зонах.

Результаты измерения степени зональной ликвации химических элементов приведены ниже.

Элемент	Степень зональной ликвации
S	2–19
P	2–5
Nb	2–3
Ti	1,5–8
Si	1–3
Mn	1–1,5
Cu	1–2

Результаты термодинамического моделирования — температурные зависимости количества и

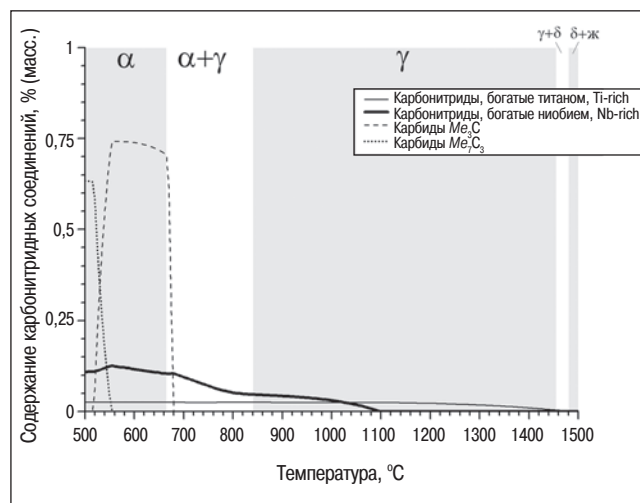


Рис. 3. Поведение карбонитридов в затвердевающем и твердом металле (средний плавочный состав) при его охлаждении ( $[\text{Mn}] = 1,63 \text{ } \%$ ;  $[\text{C}] = 0,068 \text{ } \%$ ;  $[\text{Si}] = 0,2 \text{ } \%$ ;  $[\text{V}] = 0,036 \text{ } \%$ ;  $[\text{Ti}] = 0,018 \text{ } \%$ ;  $[\text{N}] = 0,0056 \text{ } \%$ ;  $[\text{Nb}] = 0,038 \text{ } \%$ ;  $[\text{Mo}] = 0,084 \text{ } \%$ )

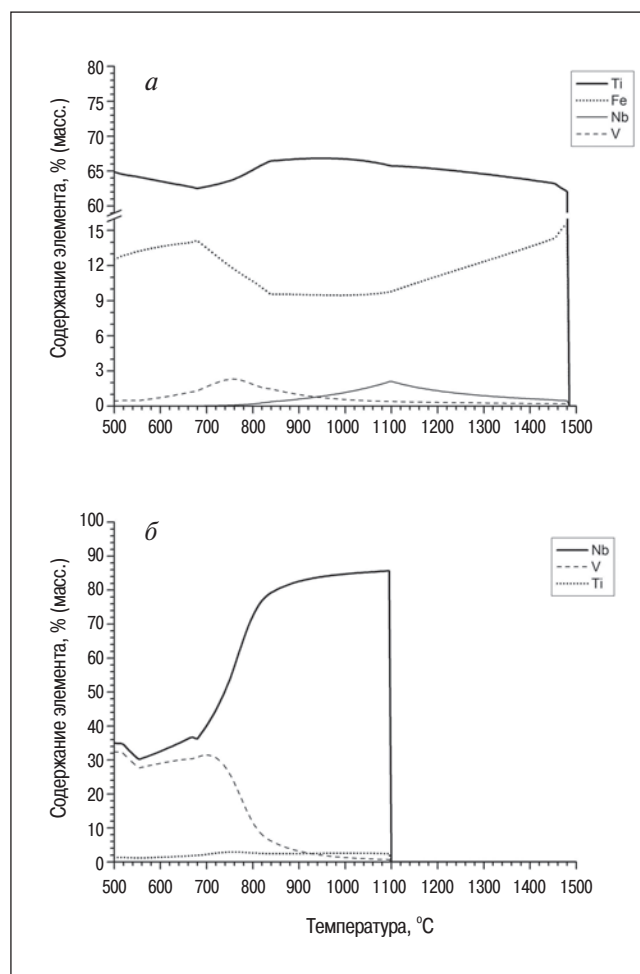
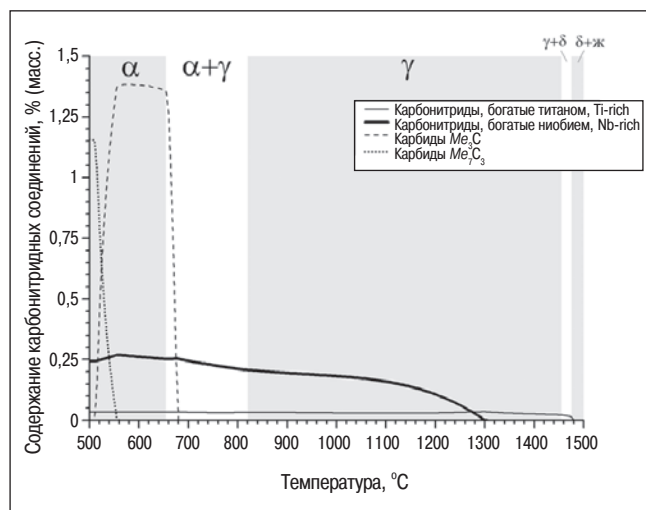
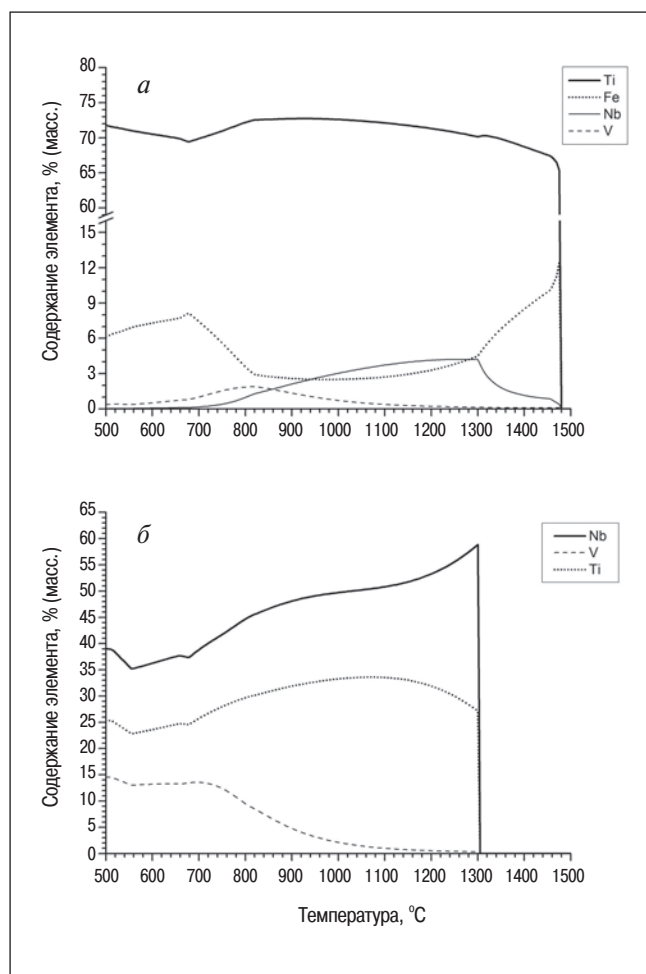


Рис. 4. Изменение состава карбонитридных включений, богатых титаном (а) и богатых ниобием (б), выделяющихся из твердого металла (средний плавочный состав) при его охлаждении ( $[\text{Mn}] = 1,63 \text{ } \%$ ;  $[\text{C}] = 0,068 \text{ } \%$ ;  $[\text{Si}] = 0,2 \text{ } \%$ ;  $[\text{V}] = 0,036 \text{ } \%$ ;  $[\text{Ti}] = 0,018 \text{ } \%$ ;  $[\text{N}] = 0,0056 \text{ } \%$ ;  $[\text{Nb}] = 0,038 \text{ } \%$ ;  $[\text{Mo}] = 0,084 \text{ } \%$ )



**Рис. 5.** Поведение карбонитридов в затвердевающем и твердом металле в центральной зоне сляба стали с учетом зональной ликвации ( $[Mn] = 2,04 \%$ ;  $[C] = 0,136 \%$ ;  $[Si] = 0,4 \%$ ;  $[V] = 0,036 \%$ ;  $[Ti] = 0,086 \%$ ;  $[N] = 0,0056 \%$ ;  $[Nb] = 0,095 \%$ ;  $[Mo] = 0,084 \%$ )



**Рис. 6.** Изменение состава карбонитридных включений, богатых титаном (а) и богатых ниобием (б), выделяющихся из твердого металла (центральная зона сляба) при его охлаждении ( $[Mn] = 2,04 \%$ ;  $[C] = 0,136 \%$ ;  $[Si] = 0,4 \%$ ;  $[V] = 0,036 \%$ ;  $[Ti] = 0,086 \%$ ;  $[N] = 0,0056 \%$ ;  $[Nb] = 0,095 \%$ ;  $[Mo] = 0,084 \%$ )

состава фазовых составляющих с учетом зональной ликвации — могут быть использованы для оценки состава карбонитридных включений и в области ликвационной полосы листа (рис. 5, 6).

В ликвационной полосе масса карбонитридов, богатых ниобием, более чем в два раза превышает массу этих соединений, полученную на основе плавочного состава — с 0,125 до 0,27 %. Масса карбонитридов, богатых титаном, с учетом зональной ликвации увеличивается почти в 1,5 раза — с 0,026 до 0,034 %. Кроме того, температура начала образования богатых ниобием карбонитридов в ликвационной полосе повышается с 1100 до 1300 °C, поэтому из-за зональной ликвации в сталях с повышенным содержанием ниобия ( $Nb > 0,1 \%$ ) карбонитриды ниобия могут образоваться и как карбонитриды, богатые титаном, в затвердевающем металле [9].

При коэффициенте распределения ниобия  $k_{Nb} = 0,03$  в конце затвердевания ( $f_s = 0,05$ ) концентрация ниобия может достигать 0,33 %, при этом образуются вытянутые вдоль ликвационной полосы карбонитриды, значительно снижающие механические свойства стали [10].

Согласно экспериментальным данным, полученным методом МРСА, содержание ванадия в богатых титаном карбонитридах достигает 1 % (согласно результатам моделирования это значение может достигать  $V_{Ti-rich} = 2,5 \%$ ) при 760–800 °C, и далее ванадий активно выделяется в составе богатых ниобием карбонитридов до значений  $V_{Nb-rich} = 15–32 \%$  (см. рис. 4, 6). Отсутствие в реальном листе включений с повышенным содержанием ванадия связано с кинетическими затруднениями их роста при ожидаемой температуре начала образования 700–800 °C. При ускоренном охлаждении листа после чистовой прокатки в диапазоне температур 570–760 °C диффузия карбонитридообразующих элементов заторможена, поэтому полного перераспределения ванадия до равновесных концентраций между твердым раствором и карбонитридами не происходит.

Согласно литературным данным [11, 12], совместное выделение ванадия и ниобия в соответствующих карбонитридах возможно в виде нанометрических частиц, обеспечивающих дополнительное упрочнение структуры штрипса, однако в настоящем исследовании таких включений обнаружено не было.

Таким образом, методика термодинамического моделирования, примененная в данной работе, позволяет на основе плавочного состава стали предсказать температуры начала образования различных карбонитридных фаз, а также критических точек диаграммы состояния ( $A_1, A_3$ ), что может быть использовано при обосновании выбора температуры нагрева сляба под прокатку, а также при совершенствовании технологического процесса термомеханической обработки стали (ТМО).

Известно, что нагрев под черновую прокатку необходимо проводить при температурах, соответствующих полному растворению карбонитридных частиц [13,14].

Для исключения образования богатых ниобием карбонитридов неблагоприятной морфологии следует рекомендовать начинать черновую прокатку при температурах не ниже рассчитанной температуры начала образования  $T_{\text{Nb-rich}}^{\circ}$ . Повышение плотности дислокаций в структуре стали при пластической деформации будет способствовать увеличению числа центров зарождения богатых ниобием включений, увеличению их дисперсности, уменьшению среднего размера и повышению равномерности распределения в металлической матрице.

Карбонитриды ниобия, образующиеся до начала прокатки, будут выделяться на готовой поверхности раздела. Например, в связи с изоморфностью решеток их выделение возможно на поверхности богатых титаном карбонитридов, образовавшихся при более высоких температурах. В этом случае формируются многофазные конгломераты, значительно ухудшающие свойства металла [15].

Раскрытие термовременной природы формирующихся в стали карбонитридных соединений на фоне полиморфных превращений может стать основой оптимизации процессов фазо- и структурообразования при прокатке: формирование мелкодисперсной структуры глобулярного бейнита; дисперсионное упрочнение карбидами нанометрического размера; управлении внутризерненным ростом игольчатого феррита. Эти вопросы подлежат отдельному рассмотрению.

\* \* \*

Исследованы неметаллические включения в ликвационной полосе горячекатаного листа категории прочности X70. Проведена классификация включений по фазовому составу: оксиды, сульфиды, карбонитриды, богатые титаном и карбонитриды, богатые ниобием. При помощи термодинамического моделирования с учетом зональной ликвации реагентов раскрыта термовременная природа карбонитридных фаз. На основе полученных результатов рассмотрены рекомендации по оптимизации режимов контролируемой прокатки стали. ЧМ

#### Библиографический список

1. Голубцов В. А., Воронин А. А., Тихонов Л. Л. Решение проблемы повышения коррозионной стойкости стали для труб в сталеплавильном производстве // Трубопроводный транспорт. Теория и практика. 2005. № 2. С. 30–35.
2. Alp T., Dogan B., Davies T. J.: The effect of microstructure in the hydrogen embrittlement of a gas pipe

line steel // Journal of material science. 1987. № 22. P. 2105–2112.

3. Кудря А. В. Роль разномасштабных структур при обеспечении пластичности и вязкости структурно-неоднородных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 5. С. 18–23.

4. Paul S. K., Ray A. Influence of Inclusion Characteristics on the Formability and Toughness Properties of a Hot-Rolled Deep-Drawing Quality Steel // Journal of Materials Engineering and Performance, February 1997. P. 27–34.

5. Ouchi Ch. Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Processes // ISIJ International. Vol.41. 2001. № 6. P. 542–553.

6. Hack, K. Thermodynamics at work // The Institute of Materials. 1996. — 227 p.

7. Казаков А. А., Ковалев П. В., Рябошук С. В. и др. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей // Черные металлы. 2009. № 12. С. 5–11.

8. Denghan-Manshadi A., Dippenaar R. J. The behavior of precipitates during hot-deformation of low-manganese, titanium-added pipeline steel // Metallurgical and Materials Transactions. December 2010. P. 3291–3296.

9. Woo D.-H., Lee S.-M., Gaye H., Lee H.-G. The formation behavior of large Nb-Ti carbonitride precipitates during unidirectional solidification of Nb-Ti microalloyed steel // Proceedings of the 7th international conference on clean steel. P. 115–124.

10. Park J. S., Ajmal M. Tensile properties of simulated thin slab cast and direct rolled low-carbon steel microalloyed with Nb, V and Ti // ISIJ International 2000. Vol. 40. P. 380–385.

11. Heisterkamp F., Hulka K. D., Gray J. M. Metallurgical Concept and Full-Scale Testing of High Toughness, H<sub>2</sub>S Resistant 0,03 %C — 0,10 %Nb Steel // CBMM Technical reports, <http://www.cbmm.com.br>

12. Li. Y., Crowther D. N. The evolution of microstructure during thin slab direct rolling processing in vanadium microalloyed steels. Proceedings of Materials Solutions Conference, International Symposium on Microalloyed Steels // ASM International. 2002. P. 5–15.

13. Zhang J., Baker T. N. Effect of equalization time on the austenite grain size of simulated thin slab direct charged (TSDC) vanadium microalloyed steels. // ISIJ International. Vol. 43. 2003. No. 12. P. 2015–2022.

14. Wang J., Atrens A. Microstructure and grain boundary microanalysis of X70 pipeline steel // Journal of materials science Vol. 38. 2003. P. 323–330.

15. Yu H., Sun Y. Qixiang Chen Precipitation behaviors of X70 acicular ferrite pipeline steel // Journal of University of Science and Technology Beiji. Vol.13. 2006. P. 523–527.