

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

УДК: 669.14.018.29

**А.Г. Глебов¹, А.Г. Свяжин¹, А.Б. Арабей², В.Е. Баженов¹,
А.М. Корчагин³, В.М. Фарбер⁴, В.Э. Киндо¹**

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС

² ОАО «Газпром»

³ ОАО «Северсталь»

⁴ Уральский федеральный университет

НИТРИДЫ ТИТАНА В ТРУБНОЙ СТАЛИ^{1*}

В 2008 – 2011 гг. ОАО «Газпром» на опытном полигоне в г. Копейск Челябинской области провел 16 полномасштабных пневматических испытаний труб класса прочности K65 (X80) диам. 1420 мм с толщиной стенки 23,0; 27,7 и 33,4 мм. По результатам испытаний ОАО «Газпром» согласовал Технические условия на трубы указанного сортамента с четырьмя российскими и четырьмя зарубежными компаниями. Одновременно с этим до начала активного строительства газопровода Бованенково-Ухта основного потребителя труб нового поколения – появилась уникальная возможность провести сравнительный анализ качественных показателей основного металла труб с целью оптимизации химического состава и технологии производства и, в случае необходимости, внести соответствующие изменения и корректировки.

В рамках решения этой задачи в работе [1] подробно рассмотрена роль кремния в формировании макро- и микроструктуры конструкционных сталей, в том числе трубных. Рекомендовано снижение содержания кремния до технологически минимальных значений, особенно для труб класса K65 (X80) и выше. Уже сегодня японские специалисты (компания Сумитомо Метал

Индастриз) рекомендуют использовать высокодеформируемую сталь с содержанием Si = 0,014 % (по массе).

Было также проведено исследование о влиянии меди на характер структурообразования в современных трубных сталях [2]. Установлено, что медь в них находится в элементарном виде и ее присутствие способствует дисперсионному твердению стали вплоть до температуры ~ 300 °C. Это позволяет рассматривать медь как альтернативу ванадию в процессах формирования структуры для рассматриваемого сортамента. Соответственно было высказано предположение, что роль ванадия как микролегирующего элемента может быть пересмотрена, а его содержание сведено до минимума.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть влияние азота, титана и ниobia на формирование нитридов и карбонитридов в трубных сталях категории прочности K65 разных производителей. Химический состав сталей по указанным элементам представлен в табл. 1. Для производителя A здесь приведены также данные по стали K60 с тем, чтобы подчеркнуть сложившуюся на этом предприятии ситуацию производства стали с относительно высоким (в пределах технических условий (ТУ)) содержанием азота.

Таблица 1

Содержание элементов, формирующих нитриды и карбонитриды в стали K65 разных производителей

Содер- жание, % (по массе)*	Производитель								
	A				B		C	D	E
	Вариант 1 (K60)	Вариант 2**	Вариант 3**	Вариант 4**	Вариант 1**	Вариант 2**			
C	0,09	0,05	0,05	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05
N	0,007	0,008	0,004	0,007	0,006	0,007	0,003	0,0037	0,003
Ti	0,016	0,017	0,020	0,021	0,014	0,021	0,010	0,014	0,014
Nb	0,046	0,063	0,067	0,056	0,045	0,060	0,030	0,010	0,029
Al	0,040	0,040	0,040	0,020	0,036	0,033	0,030	0,032	0,036
V	0,085	0,032	0,027	0,020	0,019	0,004	–	–	–

* Примечание: * содержание Mn, Si, Ni, Cr, Cu, Mo принимали исходя из реального химического состава основного металла труб; ** варианты поставки листа данного производителя изготовителям труб в разные периоды

1* Работа выполнена в рамках договора № 996 НП/ТД1331 от 28.01.2011 г. Руководитель А.Г. Глебов.

Для сталей рассматриваемого сортамента азот является примесью, поэтому его содержание должно быть сведено до технологически возможного минимума. Современные технологии позволяют получать стали с содержанием азота не более 30 ppm. Очевидно, что производители *C, D, E* стараются поддерживать этот минимальный уровень. Более того, хотя при разработке техдокументации с ОАО «Газпром» производитель *E* принимает в ТУ величину допустимой концентрации азота в пределах 0,008 %, в своих внутренних технологических документах устанавливает более низкий уровень и получает фактическую концентрацию, близкую к 30 ppm.

Производитель *A* традиционно поставляет листы и трубы с концентрацией азота на верхнем или близким к верхнему пределу, допускаемом ТУ. То же относится к поставщику листа *B*. При этом, как видно из табл. 1, высокое содержание азота влечет за собой повышенный расход Ti, Nb и Al.

Фазовый состав трубных сталей К65 рассчитывали по аналогии с предыдущими работами авторов, с использованием программы Thermo-Calc методом CALPHAD. Для этого использовали термодинамическую базу данных TCFE4 применительно к многокомпонентным системам. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Результаты расчетов показывают, что существенных отличий в содержании фаз между металлом производителей *A* и *B* не прослеживается. Только для варианта *B-1* содержание фазы TiNC(V) существенно меньше, чем для вариантов производителя *A* и находится на уровне производителей *C, D, E* по причине меньшего содержания (0,014 %) Ti по сравнению с 0,017 – 0,021 % для *A* (2 – 4) и *B-2*, хотя и при высоком содержании N.

В целом по равновесным данным в металле производителей *C, D, E* благодаря существенно меньшему содержанию N, Ti, Nb и отсутствию V, по сравнению с металлом производителей *A* и *B*, присутствует значительно меньше карбонитридов Ti и сложных карбидов (NbVTi)C.

Следует заметить, что на практике равновесный фазовый состав не реализуется вследствие существенно неравновесных условий формирования конечной структуры стали. Однако термодинамические тенденции к выделению фаз продолжают действовать. Кроме того, нитридные фазы, выделяющиеся при кристаллизации в

высокотемпературной области, при нагреве под прокатку не растворяются и сохраняются в структуре стали.

В трубных сталях допускается содержание алюминия $\leq 0,06\%$ (обычно 0,030 – 0,045 %) и титана $\leq 0,03\%$ (обычно 0,01 – 0,02 %). По данным [3] в сплаве Fe-Al-Ti-O-N при атмосферном давлении и 1600 °C при содержании Al $\geq 0,025\%$ и титана $\leq 0,6\%$ оксиды титана (Ti_2O_3) не образуются, т.е. в трубных сталях титан не является раскислителем, и в жидкой стали он не взаимодействует с кислородом. Поэтому в низколегированных трубных сталях основным раскислителем является алюминий и в конце кристаллизации вследствие ликвации часть кислорода связывается с кремнием. Титан в процессе раскисления не участвует. При затвердевании и вследствие ликвации он образует связь с азотом, формируя крупные дендритообразные (кристаллизационные) нитриды, которые из-за их больших размеров отрицательно влияют на свойства стали. Указанные нитриды вследствие их размеров и неправильной формы как в литом, так и в деформированном металле, наряду с оксидными включениями, могут являться инициаторами зарождения микротрещин в стали [4]. Поэтому в сталях, не легированных азотом, содержание этих элементов должно быть строго регламентировано. Ранее на примере стали 30Н4МДФА показано [5], что избежать образования нитридов титана при затвердевании данной стали для достигнутого в настоящее время уровня чистоты по азоту 0,003 % можно при содержании титана не выше 0,004 %.

Условия формирования нитридов титана при затвердевании трубной стали

Рассмотрим допустимый уровень содержания азота и титана в трубных сталях.

Без учета примесей P, S и цветных металлов исследуемые стали представляют систему Fe–C–Mn–Si–Cr–Ni–Cu–Mo–Ti–Nb–Al–N. Для анализа были выбраны реальные составы двух производителей: *A* и *C* (см. табл. 1). При выборе производителя *A* исходили из того, что здесь были получены неудовлетворительные результаты как при изучении дефектов, визуально обнаруженных на макрошлифах при входном контроле листа (вариант 1, сталь К60, N = 0,007 %, Ti = 0,016 %, см. табл. 1), так и при проведении натурных полигонных испытаний (ва-

Таблица 2

Содержание фаз на основе N и C в трубных сталях К65 разных производителей при температуре +20 °C

Содержание, % (по массе)	Производитель							
	<i>A</i>			<i>B</i>		<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 1	Вариант 2			
AlN	0,0125	–	0,0105	0,0113	0,0097	0,0091	0,0028	0,0014
TiNC(V)	0,0218	0,0253	0,0230	0,0145	0,0228	0,0111	0,0170	0,0154
(NbVTi)C	0,1090	0,1077	0,0971	0,0770	0,0762	0,0353	0,0122	0,0350

риант 4, сталь K65). В последнем случае трещина остановилась за пределами трех испытуемых труб, а сами трубы изготовлены из листов двух плавок: одна труба из листа с содержанием $N = 0,005\%$, две других из листов с содержанием азота $0,006\%$ и $0,007\%$ соответственно. В обеих плавках содержание $Ti = 0,021\%$. У производителя C содержание N и Ti находилось на нижнем пределе из всех представленных в табл. 1 производителей.

Содержание кислорода в расчетах не учитывали, поскольку, как было отмечено выше, в сталях данного типа в жидком состоянии этот элемент с титаном не взаимодействует. В связи с этим при кристаллизации и последующем охлаждении рассматривали только взаимодействие системы $Ti-N$ с учетом влияния других элементов на активности азота и титана.

Таким образом, для рассматриваемой многокомпонентной системы были рассчитаны и построены квазибинарные полигермические сечения диаграммы состояния при постоянном содержании легирующих элементов и переменном содержании азота от 0 до $0,01\%$. Расчеты выполнены в программе Thermo-Calc с использованием того же метода и базы данных, что и при расчете фазового состава. Расчетные равновесные диаграммы представлены на рис. 1.

На рис. 1, a представлена диаграмма для сплава, расположенного на ординате a , и соответствующего стали производителя C с содержанием $0,003\% N$ (см. табл. 1). Кристаллизация этого сплава начинается

при температуре $1519\ ^\circ C$ (точка a_1) с выпадения первичных кристаллов δ -феррита. Феррит кристаллизуется в широком интервале температур от 1519 до $1486\ ^\circ C$. При температуре $1486\ ^\circ C$ (точка a_2) происходит перитектическое превращение по реакции $L + \delta \rightarrow \gamma$ в интервале $1486,0 - 1485,5\ ^\circ C$. При температуре $1485,5\ ^\circ C$ (точка a_3) кристаллизация заканчивается и ниже этой температуры сплав имеет двухфазную структуру $\delta + \gamma$. Из рис. 1, a также видно, что образование нитридов титана в жидкой стали данного состава при содержании титана $0,01\%$ возможно только при содержании азота выше $0,007\%$. Таким образом, при содержании азота выше некоторого предела (в стали производителя C более $0,007\%$), в структуре будет наблюдаться кристаллизационный нитрид титана TiN , образующийся по эвтектической и перитектической реакциям. Интервал температур образования нитрида титана расширяется с дальнейшим увеличением содержания азота в стали. Так, при $N = 0,008\%$ он составляет $2,5\ ^\circ C$ ($1488,0 - 1485,5\ ^\circ C$), а при $N = 0,010\%$ интервал образования нитрида титана равен $6,5\ ^\circ C$ ($1492,0 - 1485,5\ ^\circ C$). Выделение нитридов в этой стали при содержании азота ниже $0,007\%$ происходит при температурах ниже $1460\ ^\circ C$ уже в твердом состоянии в области γ вследствие уменьшения произведения растворимости $[Ti] \cdot [N]$ с понижением температуры (вторичные нитриды).

При нагреве под прокатку (температура нагрева $\sim 1200\ ^\circ C$, выдержка ~ 5 ч) диффузионные процессы

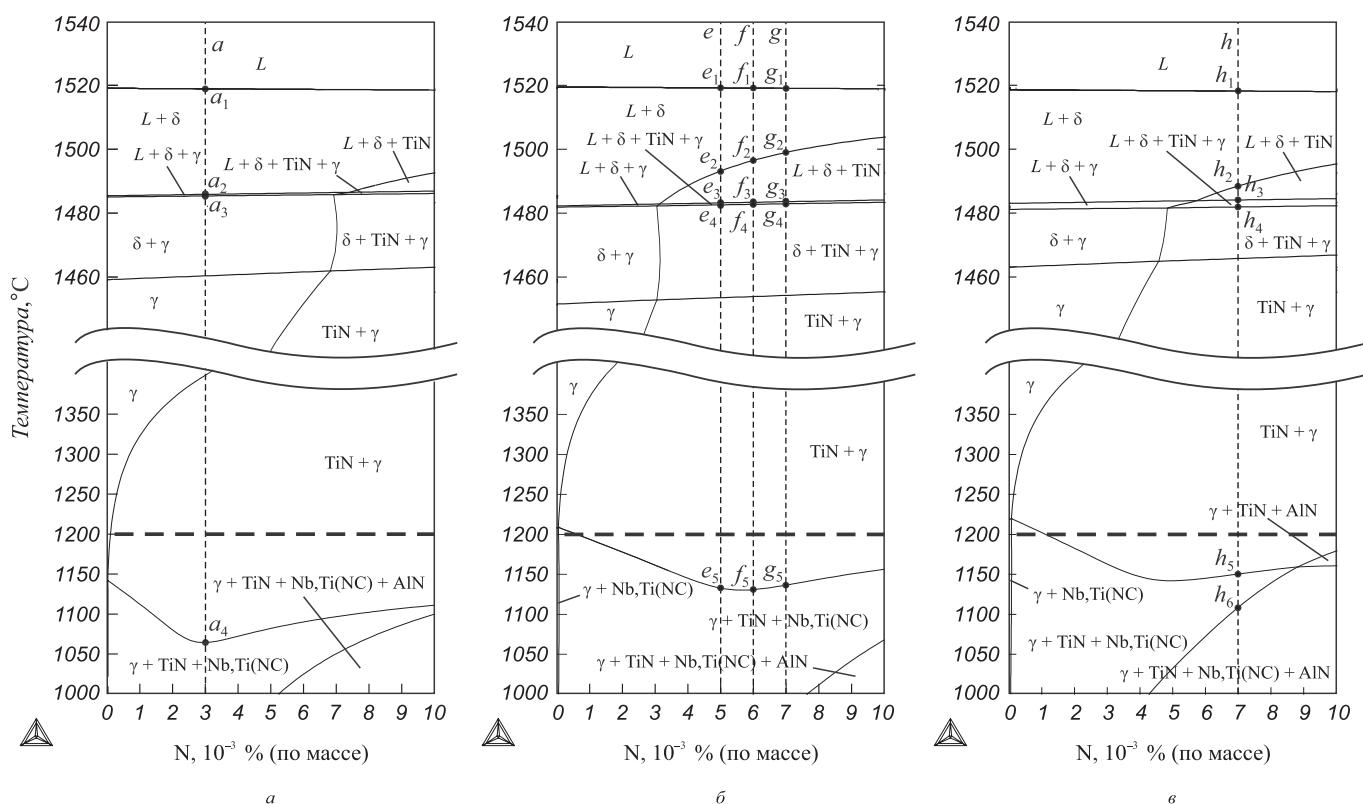


Рис. 1. Полигермические сечения диаграмм состояния системы $Fe-C-Mn-Si-Cr-Ni-Cu-Mo-V-Ti-Nb-Al-N$ при содержании азота от 0 до $0,01\%$ и постоянном содержании остальных элементов сталей:

a – производитель C , сталь K65, $Ti = 0,010\%$; b – производитель A , сталь K65, $Ti = 0,021\%$; c – производитель A , сталь K60, $Ti = 0,016\%$

протекают достаточно полно. Это позволяет считать, что фактический фазовый состав стали будет близок к равновесному в соответствии с фазовой диаграммой. Из рис. 1, а видно, что для стали производителя С при температурах ниже 1200 °C большая часть азота находится в составе нитрида титана, что приводит к формированию двухфазной структуры $\gamma + \text{TiN}$. При этом необходимо отметить, что это вторичные нитриды, выделившиеся в твердом состоянии и их размеры по сравнению с кристаллизационными нитридами должны быть небольшими, как невелико и их количество, поскольку перед кристаллизацией в составе стали содержание азота было низким (0,003 %).

Ниже температуры 1060 °C (точка a_4 , рис. 1, а) в структуре наряду с TiN выделяется сложный карбонитрид ниobia и титана Nb_xTi(NC). Необходимо отметить, что при температурах ниже температуры нагрева стали под прокатку фактическая структура стали (состав и количество фаз) определяется режимами деформации и охлаждения и может значительно отличаться от равновесной.

Чтобы выяснить, насколько велико влияние содержания титана в стали на количество образующегося при кристаллизации нитрида титана TiN, было построено политермическое сечение диаграммы системы Fe–C–Mn–Si–Cr–Ni–Cu–Mo–Ti–Nb–Al–N, также соответствующее составу стали K65 производителя С, но с содержанием титана 0,02 % (рис. 2). Как видно, увеличение содержания титана до 0,02 % при неизменном содержании азота 0,003 % (ордината c) не приводит к качественным изменениям механизма кристаллизации и нитрид титана в жидкой стали при равновесных условиях не образуется. Но добавка титана приводит к тому, что область эвтектической реакции $L \rightarrow \delta + \text{TiN}$ смещается в сторону меньших концентраций азота и уже при содержании $N > 0,003\%$ (против $N = 0,007\%$ при $\text{Ti} = 0,01\%$, см. рис. 1, а) в жидкости выделяются крис-

таллы нитрида титана TiN. При 0,008 % N (ордината d на рис. 2) в этой стали уже наблюдается широкий температурный интервал образования TiN в жидкой фазе, равный 14,5 °C (1500,0 – 1485,5 °C). Структура этого сплава при температурах ниже δ -области так же, как и у сплава на рис. 1, а, двухфазная ($\gamma + \text{TiN}$), но выделение азота из твердого раствора начинается и завершается при более высоких температурах, т.е. при выдержке при 1200 °C на практике можно ожидать, что азот из раствора будет уходить в большей степени.

Были также построены политермические сечения диаграммы состояния системы Fe–C–Mn–Si–Cr–Ni–Cu–Mo–V–Ti–Nb–Al–N при переменном содержании азота от 0 до 0,01 % и при постоянном содержании легирующих элементов, соответствующем составу сталей производителя А (см. рис. 1, б, сталь К65 и 1, в, сталь К60). На рис. 1, б ординаты сплавов e, f и g проходят через области образования нитрида титана в жидком металле, и, как видно, с увеличением содержания азота в каждом последующем сплаве (от e до g) температура начала образования нитрида титана по эвтектической реакции повышается, а количество образующихся кристаллизационных нитридов увеличивается. Отличительной особенностью стали К60 (рис. 1, в) является пониженное содержание Ti и поэтому более широкая область допустимых концентраций азота без выделения нитридов при кристаллизации ($N \geq 0,0045\%$) и более широкий, по сравнению с со сталью класса К65, интервал протекания перитектической реакции $L + \delta \rightarrow \text{TiN} + \gamma$, составляющий примерно 2 °C (против 0,5 °C для всех рассматриваемых в табл. 1 вариантов). В области температур ниже температуры солидуса оба сплава на рис 1, б и в имеют трехфазную структуру $\delta + \gamma + \text{TiN}$, а ниже области δ двухфазную – $\gamma + \text{TiN}$, но выделение вторичных нитридов из твердого раствора происходит при более высокой температуре по сравнению со сталью на рис. 1, а. Необходимо отметить, что на практике это будут разные нитриды: крупные кристаллизационные и более мелкие вторичные, распределенные по всему сечению сляба. Точно также и выделение сложных карбонитридов Nb_xTi(NC) для сталей на рис. 1, б и в начинается при более высоких температурах (1140 – 1150 °C) по сравнению со сталью на рис. 1, а. Следует подчеркнуть, что при высокотемпературной обработке (при температуре ниже 1200 °C) независимо от времени ее проведения нитриды титана, образовавшиеся при кристаллизации и при температуре выше 1200 °C, не претерпевают превращений, соответственно не участвуют в формировании конечной структуры. Возможно они служат подложкой для части нитридов TiN, выделяющихся при разных температурах в твердом состоянии, в том числе сложных карбонитридов Nb_xTi(NC), что усиливает отрицательное влияние кристаллизационных нитридов на свойства стали.

Была проведена оценка массовой доли нитрида титана TiN по окончании равновесной кристаллизации

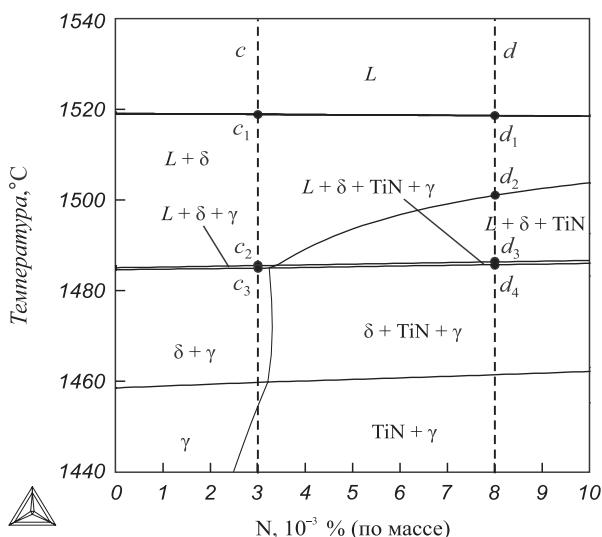


Рис. 2. Политермическое сечение диаграммы состояния системы Fe–C–Mn–Si–Cr–Ni–Cu–Mo–Ti–Nb–Al–N для стали K65 производителя С с содержанием 0,02 % Ti

в рассматриваемых сталях. Из диаграмм (рис. 1 и 2) видно, что кристаллизация завершается при температуре 1485 – 1480 °С. В табл. 3 представлены массовые доли нитрида титана при температуре 1480 °С в изучаемых сталях. Видно, что при одинаковом содержании титана ($Ti = 0,021\%$) увеличение содержания азота с 0,005 % (ордината e) до 0,007 % (ордината g) приводит к увеличению массовой доли нитрида титана примерно в 2 раза: с $TiN = 5,15 \cdot 10^{-5}$ до $TiN = 9,35 \cdot 10^{-5}$. В то же время при одинаковом содержании азота (0,007 %) при увеличении содержания титана с $Ti = 0,016\%$ (сталь K60, ордината h) до $Ti = 0,021\%$ (сталь K65, ордината g) массовая доля нитрида титана также увеличивается примерно в 2 раза: с $TiN = 4,12 \cdot 10^{-5}$ до $TiN = 9,35 \cdot 10^{-5}$.

Анализ политеrmических сечений равновесных диаграмм состояния сталя типа K60 и K65 разных производителей показывает, что в стали производителя C, содержащей 0,01 % Ti и 0,003 % N, в равновесных условиях образование нитрида титана TiN из расплава невозможно даже при увеличении содержания азота до 0,007 % при неизменном содержании титана 0,01 % или увеличении содержания титана до 0,02 % при неизменном содержании азота 0,003 %. В сталях производителя A, класса K60 и K65, нитриды титана при равновесной кристаллизации образуются из жидкости по реакциям $L \rightarrow \delta + TiN$ и $L + \delta \rightarrow TiN + \gamma$ для всех реальных получаемых вариантов содержания азота и титана.

Выше было отмечено, что при температурах окончания прокатки и охлаждения фактический фазовый состав значительно отличается от равновесного, представленного на рис. 1. Однако термодинамический стимул, так или иначе, проявляется и при неравновесных процессах. Из сравнения диаграмм на рис. 1 следует, что в сталях производителя A выделение сложных карбонитридов на практике будет начинаться при более высокой температуре, т.е. на более ранней стадии прокатки, чем у стали производителя C.

В реальных условиях кристаллизации непрерывнолитой заготовки диффузационного выравнивания состава

фаз не происходит, жидккая фаза обогащается элементами, имеющими меньшую растворимость в твердом состоянии по сравнению с жидким. В частности растворимость азота в δ -фазе при кристаллизации значительно меньше, чем в жидкой стали. Поэтому в программе Thermo-Calc были рассчитаны кривые неравновесной кристаллизации по модели Петрова-Шейля для исследуемых сталей. Результаты расчета представлены на рис. 3 и в табл. 4, в которой показаны превращения и температурные интервалы их протекания.

Из табл. 4 видно, что при неравновесной кристаллизации стали производителя C к двум фазовым областям, которые металл проходит при равновесной кристаллизации ($L + \delta$; $L + \delta + \gamma$), добавляются две неравновесные ($L + \gamma$; $L + TiN + \gamma$). Температура начала образования нитрида титана TiN равна 1475 °С и значительно ниже температуры равновесного солидуса сплава, равного 1485,5 °С. Следует отметить, что даже при ультранизком содержании азота и оптимизированном содержании титана в стали производителя C в конце затвердевания (доля твердой фазы 0,97) возможно образование кристаллизационных нитридов титана.

При неравновесной кристаллизации сталя K60 и K65 производителя A к трем областям, которые проходят сплавы при равновесной кристаллизации, добавляется лишь одна неравновесная ($L + TiN + \gamma$). Выделение кристаллизационных нитридов начинается на более ранней стадии затвердевания по сравнению со сталью производителя C (0,85 доля твердой фазы, рис. 3, б и 0,80 – рис. 3, в). Отсюда следует ожидать, что в этом случае в структуре будет наблюдаться большее количество кристаллизационных нитридов титана и они будут распределены в более широкой области по сечению сляба и листа. Наибольшее влияние скорость охлаждения будет оказывать на степень неравновесности и структуру стали K60, так как она имеет самую низкую температуру неравновесного солидуса 1240 °С (см. рис. 3, в), в то время как у сталей K65 эта температура равна ~ 1315 °С (см. рис. 3, а и б).

Таблица 3

Массовые доли нитрида титана при температуре 1480 °С

Производитель	Класс стали	Ордината на диаграмме	Ti, % (по массе)	N, % (по массе)	Массовая доля TiN
C	K65	<i>a</i>	0,010	0,003	0
	K65	<i>b</i> *	0,010	0,008	$1,16 \cdot 10^{-5}$
	K65	<i>c</i> *	0,020	0,003	0
	K65	<i>d</i> *	0,020	0,008	$10,44 \cdot 10^{-5}$
A	K65	<i>e</i>	0,021	0,005	$5,15 \cdot 10^{-5}$
	K65	<i>f</i>	0,021	0,006	$7,40 \cdot 10^{-5}$
	K65	<i>g</i>	0,021	0,007	$9,35 \cdot 10^{-5}$
	K60	<i>h</i>	0,016	0,007	$4,12 \cdot 10^{-5}$

* Состав стали приводится как пример для расчета

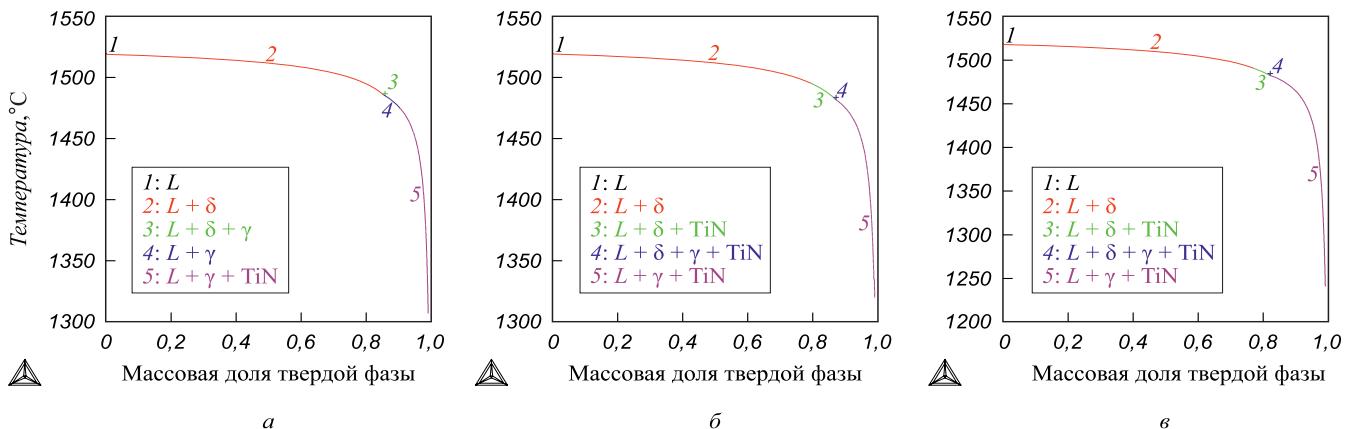


Рис. 3. Кривые неравновесной кристаллизации сталей К65:
а – производитель С, (ордината а на рис. 1, а); б – производитель А (ордината е на рис. 1, б); в – производитель А (сталь К60, ордината г на рис. 1, в)

Таблица 4

Превращения в сталях в условиях неравновесной кристаллизации

Сталь, производитель	N, % (по массе)	Ti, % (по массе)	Температурный интервал превращения, °С					
			L + δ	L + δ + γ	L + γ	L + δ + TiN	L + δ + TiN + γ	L + TiN + γ
К65, С (ордината а, рис. 1)	0,003	0,010	1519 – 1486	1486 – 1486	1486 – 1475	–	–	1475 – 1310
К65, А (ордината е, рис. 1)	0,005	0,021	1519 – 1495	–	–	1495 – 1483	1483 – 1483	1483 – 1320
К65, А (ордината f, рис. 1)	0,006	0,021	1519 – 1498	–	–	1498 – 1483	1483 – 1483	1483 – 1310
К65, А (ордината g, рис. 1)	0,007	0,021	1519 – 1500	–	–	1500 – 1483	1483 – 1483	1483 – 1310
К60, А (ордината h, рис. 1)	0,007	0,016	1518 – 1491	–	–	1491 – 1483	1483 – 1483	1483 – 1240

Металлографические исследования^{2*}

В рамках работы были проведены металлографические исследования на полированных и травленых микрошлифах, отобранных из металла листов и труб по толщине, в продольном (по длине листа) и поперечном (по ширине листа) направлениях, а также поверхности, параллельной поверхности листа вдоль оси трубы. Исследования выполнялись на оптических микроскопах LEICA DMI 5000 и OLIMPUS JX 51 (сталь К60 и К65 производителя А соответственно) при увеличении 200, 500 и 1000 крат, а также на растровом электронном микроскопе (сталь К65, производитель С).

Основное внимание уделяли включениям нитридов и карбонитридов. Результаты исследований в обобщенном виде представлены на рис. 4. Нитриды титана на шлифах имели вид золотисто-розовых кристаллов октаэдрической формы и, согласно определению [6], «включения непрозрачны, обладают металлическим блеском, при деформации не меняют своей формы». Как и следовало ожидать,

морфология выявленных включений и место их расположения в листах и стенках трубы полностью согласуются с приведенными выше термодинамическими расчетами.

Так, в стали К60 включения TiN располагаются главным образом в ликвационных полосах микроструктуры в виде отдельных частиц размером 5 мкм и более (рис. 4, а) или вытянутых в строчку в осевой зоне (рис. 4, б). Длина строчек достигает 160 мкм. Такие включения могли сформироваться только при наличии жидкой фазы, а их сегрегация в ликвационные полосы происходила преимущественно в условиях неравновесной кристаллизации при температуре до 1240 °С.

На всех без исключения шлифах стали К65 производителя А от трех труб выявлены те или иные разновидности встречающихся нитридов. Причем самые крупные включения (≥ 10 мкм) обнаружены в металле с максимальным содержанием азота (0,007 %). Морфология и расположение этих включений также предопределены диаграммой состояния на рис. 1, б. Здесь можно наблюдать наличие скоплений TiN (область длиной ~ 30 мкм, шириной ~ 20 мкм) в плоскости, параллельной поверхности листа и сложное включение на основе TiN размером ~ 8 мкм (рис. 4, в).

* В работе принимали участие: А.О. Струин, ОАО «РосНИТИ», Н.В. Лежнин, УрФУ, К. Папина, НИТУ «МИСиС».

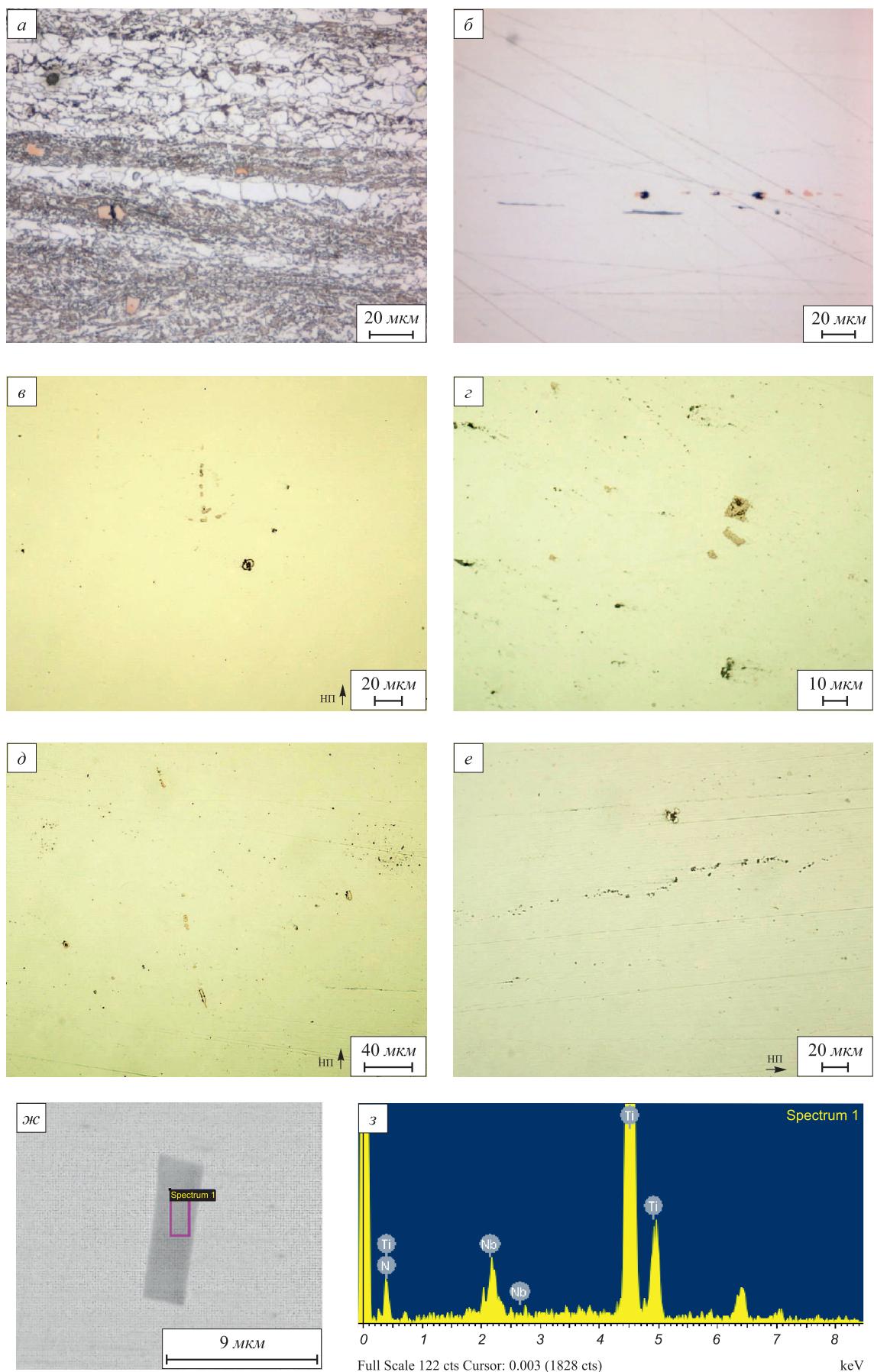


Рис. 4. Морфология и химический состав включений на основе нитрида титана в стали К60 (*а*, *б*) и К65 (*в* – *е*) производителя *A*; частица карбонитрида и участок спектра с него в стали К65 (*жс* – *з*) производителя *C* (см. также приложение к статье на стр. 11)

Характерный пример выделения на шлифе нитридов разнообразной морфологии представлен на рис. 4, г. На одном поле можно увидеть крупное сложное включение на основе TiN размером ~10 мкм; рядом типичный нитрид в виде прямоугольника с длиной широкой грани также ~10 мкм; хаотично расположенные частицы TiN размером от 2 до 5 мкм; строчки мелких частиц длиной от 5 до 60 мкм.

Строчка крупных нитридов, вытянутых вдоль направления прокатки с размером отдельных частиц от 5 до 20 мкм представлена на рис. 4, д. Здесь же находятся единичные сложные частицы на основе TiN размером 1–5 мкм.

Характерная строчка оксидов с вкраплениеми мелких нитридов представлена на рис. 4, е. На этом же поле можно видеть включение-конгломерат из частиц TiN и другого типа, а также рассеянные по всему полю мелкие включения TiN.

В стали K65 производителя С только после просмотра более 1000 полей в растровом электронном микроскопе обнаружили единичное включение прямоугольной формы размером длинной грани ~9 мкм (рис. 4, ж), аналогично включению на рис. 4, г. Включение сложное и состоит, по-видимому, из частиц TiN (основа) и Nb_xTi(NC) (рис. 4, з) (см. также рис. 1, а). Очевидно, что в данном случае имела место частично неравновесная кристаллизация с более высокой температурой солидуса, чем дает расчет по модели Петрова-Шейля.

Таким образом, по результатам этой части работы можно заключить, что в стали производителя С кристаллизационные нитриды практически отсутствуют. В металле производителя А первичные (кристаллизационные) и вторичные нитриды встречаются на всех шлифах во всех относительно прокатки направлениях. Размеры единичных включений ~10 мкм, вытянутых в строчку – до 160 мкм. Анализ химического состава стали K65 (табл. 1) позволяет ожидать, что аналогичная ситуация может создаваться и у производителя В как по типу, так и по количеству нитридных частиц. У поставщиков D и E опасность образования кристаллизационных нитридов ничтожно мала, как это видно на примере С.

Как показывает мировой опыт, в стальях X80 (K65) для гарантированного обеспечения качества труб поддерживается содержание азота не выше 30–40 ppm. Исходя из этого выбирается содержание Ti не выше 0,010–0,015 %, исключающее образование кристаллизационных и вторичных высокотемпературных нитридов титана, что соответствует произведению растворимости $[Ti, \%] \cdot [N, \%] \approx 4,5 \cdot 10^{-6}$.

Результаты последних исследований выявили следующее. Недеформируемые частицы нитридов нарушают ламинарность течения металла при прокатке, характерную для сталей данного класса. Это приводит к формированию вокруг них областей с повышенной плотностью дефектов. Как следствие, при фазовой перекристаллизации в этих областях формируется более мелкое зерно (рис. 5), что ведет к разнозернистости в структуре.

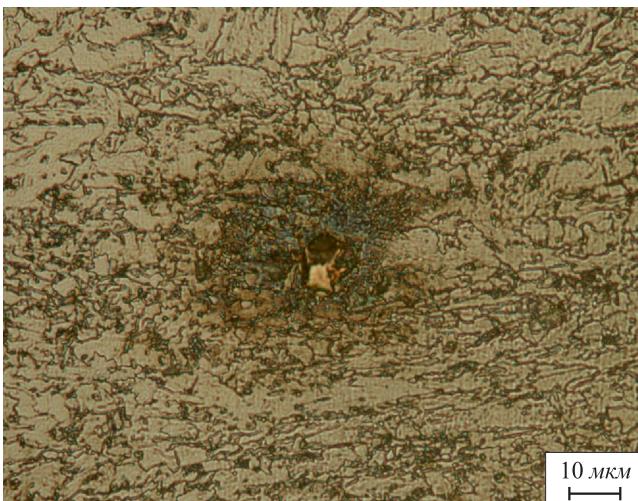


Рис. 5. Включение TiN в структуре стали K65

Данное обстоятельство заставляет с других позиций рассматривать роль нитридных частиц в формировании структуры и свойств трубных сталей и, соответственно, активизировать исследования в этом направлении.

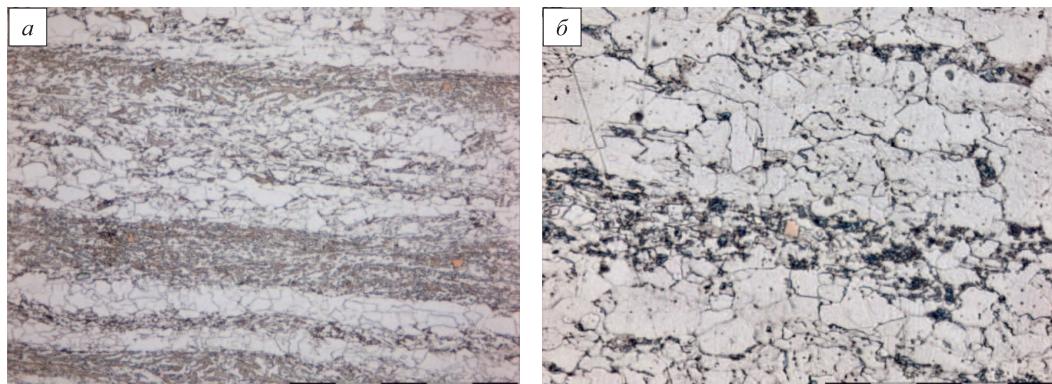
Выводы. В трубных сталях классов K60 и K65 азот является вредной примесью и его содержание должно быть уменьшено до технологически достижимого уровня, который для конвертерной стали составляет ~30 ppm. Превышение указанного уровня содержания азота при неоптимальном содержании титана неизбежно приводит к образованию в жидкой стали во время ее кристаллизации крупных нитридов титана, которые при дальнейшем охлаждении не могут раствориться в матрице и остаются в структуре, оказывая отрицательное влияние на свойства стали. Поэтому и содержание титана в этих сталях должно быть сбалансировано в соответствии с содержанием азота. Данное обстоятельство необходимо учитывать при разработке оптимизированных вариантов химического состава и, соответственно, анализе структуры штрупсовых сталей рассматриваемого сортамента. При решении этой задачи могут быть использованы результаты как предыдущих [1, 2, 5], так и настоящей работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

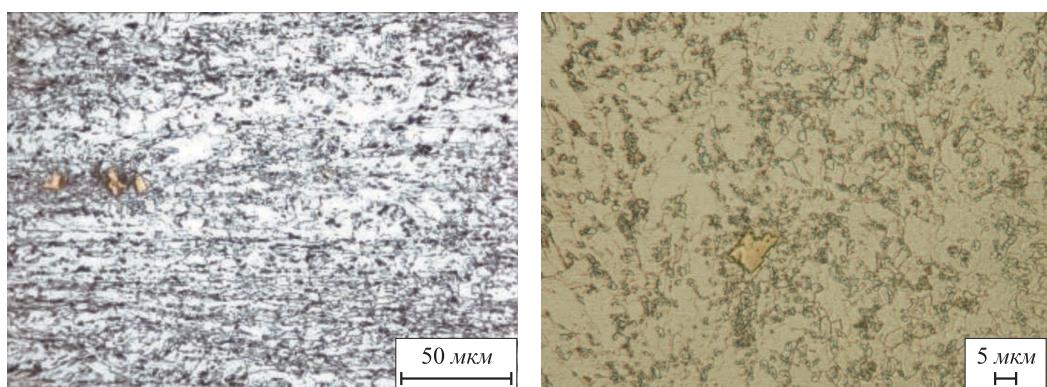
- Глебов А.Г., Арабей А.Б., Луценко А.Н. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 5. С. 8–17.
- Арабей А.Б., Фарбер В.М., Пышминцев И.Ю., Глебов А.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 1. С. 30–37.
- Kim W., Jo J., Lee Ch. et. al. // ISIJ International. 2008. Nr. 1. P. 17–22.
- Ежов А.А., Глебов А.Г., Толкачев В.П. и др. // Производственно-технический бюллетень. 1981. № 12. С. 13–18.
- Глебов А.Г., Киндо П.Э., Свягин А.Г., Арабей А.Б. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 11. С. 18–23.
- Виноград М.И., Громова Г.П. Включения в легированных сталях и сплавах. –М.: Металлургия, 1972. – 216 с.

Приложение

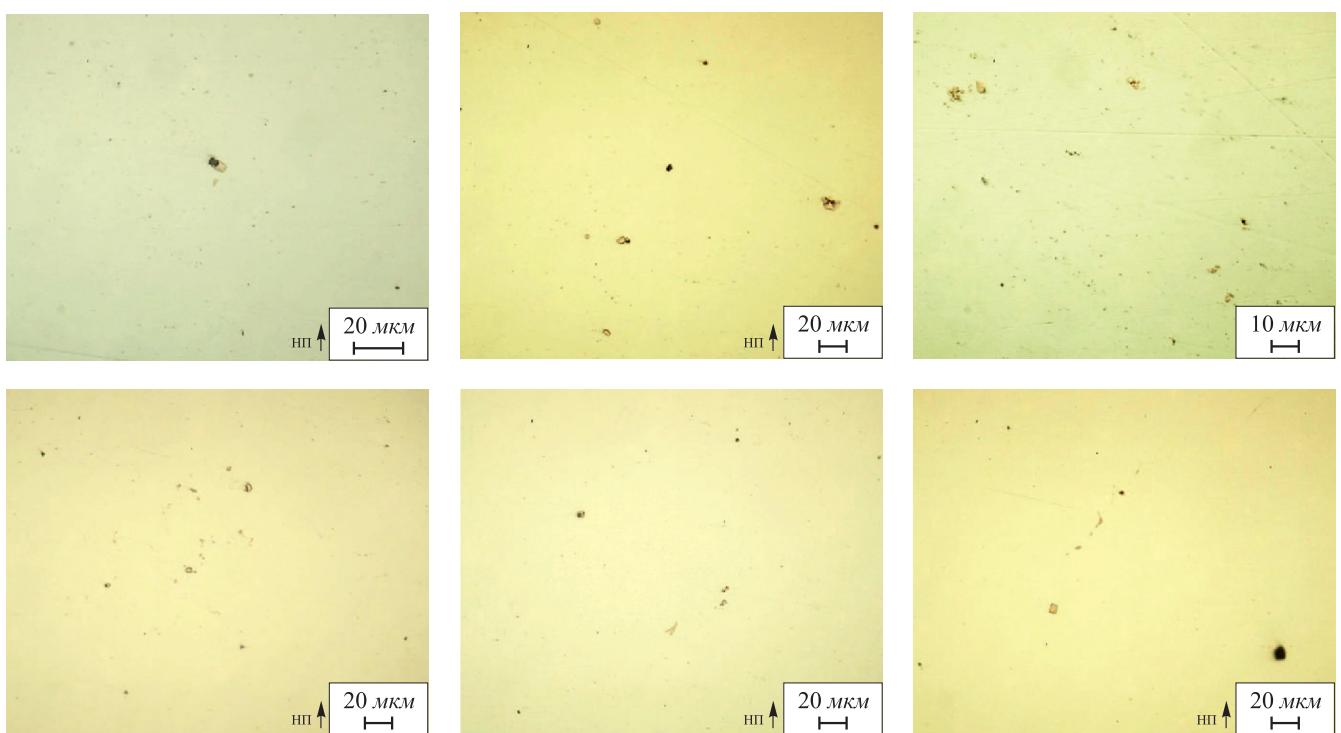
к статье А.Г. Глебова, А.Г. Свяжина, А.Б. Арабея и др. «Нитриды титана в трубной стали»
(дополнительные иллюстрации, выполненные при подготовке рукописи статьи)



Нитриды и карбонитриды в микроструктуре осевой зоны листа из стали К60:
а – продольный образец, ($\times 500$); б – поперечный образец, ($\times 1000$)



Нитриды титана в микроструктуре осевой зоны стенки трубы из стали К65 (продольное направление)



Нитриды титана и сложные включения на основе нитрида титана в осевой зоне стенки трубы из стали К65 (нетравленые шлифы)