

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 532.739.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРБЕНИТРИДОВ В ТРУБНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ С Мо И Nb ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ПРОКАТКУ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. И. И. Горбачев^{а,*}, В. В. Попов^а, Д. М. Хабибуллин^б, Н. В. Урцев^б

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бИсследовательско-технологический центр “Аусферр”, ул. Ломоносова, 11/1, Магнитогорск, 455000 Россия

*e-mail: gorbachev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 16.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

На основе CALPHAD-метода построено термодинамическое описание системы Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N и выполнены расчеты растворимости карбонитридов в аустените для низколегированных малоуглеродистых сталей с Mo и Nb. Проанализированы закономерности влияния состава сплава и температуры на состав и количество карбонитридных фаз, а также на концентрацию элементов в твердом растворе.

Ключевые слова: моделирование, термодинамика, низколегированные стали, растворимость, карбонитриды, CALPHAD-метод, фазовое равновесие

DOI: 10.31857/S0015323024110062, EDN: INDPWK

ВВЕДЕНИЕ

Возросшие требования к материалам для магистральных трубопроводов требуют применения сталей повышенной прочности [1]. Современные технологии производства и обработки трубных сталей классов прочности K60–K65 являются сложными и наукоемкими. Технологии должны обеспечивать управление структурообразованием на всех этапах производства стального проката, которые включают выплавку, кристаллизацию непрерывно литого сляба, нагрев под прокатку, выдержку в аустенитной области, стадии многопроходных черновой и чистовой горячей прокатки, разделенные междеформационными паузами, и контролируемое охлаждение полосы.

Низколегированные стали классов прочности K60–K65 содержат менее 0.08%С, ≤2.0 %Mn, карбонитридообразующие элементы (Nb, V, Ti) с суммарным содержанием менее 0.5% и ~0.2 %Mo (здесь и далее все указано в весовых процентах) [2–5].

Нагрев под прокатку и выдержка в аустенитной области являются одним из важных этапов, обеспечивающих формирование структуры, необходимой для получения требуемого комплекса свойств материала. При нагреве и последующей

выдержке происходит рост аустенитного зерна и частичное или полное растворение карбонитридных выделений. При этом нужно не допустить интенсивного роста аустенитного зерна при температуре нагрева под прокатку и одновременно обеспечить растворение карбонитридов.

Сдерживание роста аустенитного зерна при нагреве под прокатку обычно обеспечивают нитриды титана. Поэтому температура нагрева не должна превышать температуру растворения этих выделений. С другой стороны, в процессе нагрева необходимо обеспечить растворение карбонитридов ванадия и ниобия, сформировавшихся на предшествующих этапах технологического процесса. Их последующее выделение в процессе горячей деформации и дальнейшего охлаждения обеспечивает торможение рекристаллизации и дисперсионное упрочнение.

Кроме того, необходимо учитывать, что понижение температуры нагрева под прокатку обеспечивает снижение расхода энергоносителя и способствует снижению угара металла в печи, уменьшению толщины обезуглероженного слоя и степени вскрытия поверхностных дефектов.

Таким образом, при выборе температуры нагрева под прокатку нужно обеспечить сохра-

нение нитридов титана, сдерживающих рост аустенитного зерна, и практически полное растворение карбонитридов ванадия и ниобия.

Получить надежную информацию о растворимости карбонитридов в стали конкретного химического состава можно в результате термодинамических расчетов, и затем на основе этой информации выбрать оптимальную температуру нагрева под прокатку. Такой подход использовался, например, в работе [6] при выборе оптимальной температуры нагрева под прокатку в условиях стана 5000 ОАО ММК.

В настоящей работе ставилась задача выполнить термодинамические расчеты растворимости карбонитридов в стали 06Г2МБ, производимой на Магнитогорском металлургическом комбинате. Структура и свойства этой стали подробно исследованы в работах [4, 5, 7, 8]. Полученные здесь результаты могут быть полезны при выборе оптимального состава стали и температуры нагрева под прокатку.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Описание строилось на основе CALPHAD-метода [9]. При проведении расчетов были учтены только конденсированные фазы, для описания которых применялась подрешеточная модель ХиллERTA–Стаффонссона [10], обобщенная Агреном и Сандманом для нескольких подрешеток [11].

В настоящей работе в качестве базовых были взяты системы Fe–V–Nb–Ti–C–N и Fe–M–V–Nb–Ti–C–N (M = Al, Cr, Mn, Ni или Si), использованные, соответственно, в [12, 13] для исследования карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях. Чтобы выполнить расчеты для сталей типа 06Г2МБ, описание было дополнено параметрами с Mo.

При составлении описания системы Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N, которое моделирует указанные стали, использовалось удобное свойство CALPHAD-метода, которое позволяет аддитивным образом собирать описание системы большего порядка из описаний ее подсистем. При этом в целях совместимости отбирались только те термодинамические оценки, которые опирались на базу данных SGTE для чистых элементов [14], уже давно ставшей стандартом де-факто.

В литературе представлено не так уж много термодинамических оценок систем с Mo, которые можно было бы использовать для построения описания систем, моделирующих стали типа 06Г2МБ. Одна из самых свежих статей — 2014 г. [15] — посвящена системе Fe–Mo. Но интерметаллидные фазы, параметры для которых, в ос-

новном, и предложены в [15], могут появляться лишь при количестве Mo в сплаве более 5 ат. % (по крайней мере, в равновесии с аустенитом). Поэтому описание, предложенное в [15], не представляет интереса в рамках настоящей работы. Однако в [15] можно отметить параметр L для жидкой фазы:

$$L_{\text{Fe,Mo}}^{\text{Liq}} = -11712 + 2.917T, \quad (1)$$

который был получен с учетом актуальной экспериментальной информации и может быть полезен при проведении термодинамических расчетов в сталях. Однако как параметры для жидкой, так и для других фаз из [15] к настоящему времени еще не прошли проверку на совместимость с описаниями других подсистем данных сталей, поэтому, по-видимому, к ним пока следует относиться осторожно.

Поскольку в низколегированных сталях типа 06Г2МБ образование интерметаллидов вряд ли возможно, при проведении расчетов для таких сталей — с количеством Mo менее 1% — более важны параметры для различных карбидных и нитридных фаз, чем для интерметаллидов. В системе Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N молибден может самостоятельно формировать карбиды — η , ξ и sph-фазы, а также входить в состав карбидов и карбонитридов с ГЦК- и ГПУ-структурой.

В 1992 г. по системе Fe–Cr–Mo–C почти одновременно вышли две работы — ХиллERTA Киу [16] и Киу [17], в которых, в том числе, представлены параметры для карбидов, содержащих Mo. Обе опираются на описания подсистем Fe–Cr–Mo из [18] и Fe–Mo–C из [19]. В настоящей работе была использована оценка, предложенная в [17], так как в ней (как отмечается самим автором [17]) учитываются некоторые экспериментальные данные, которые были проигнорированы в [16].

К настоящему времени единственная оценка параметров для системы Mo–N предложена в [20]. Однако несмотря на то, что эта работа уже относительно старая, оценка, представленная там, к настоящему времени неоднократно использовалась в составе описаний систем большего порядка, и, таким образом, достаточно хорошо себя зарекомендовала. В настоящей работе термодинамические параметры для подсистемы Mo–N были взяты нами из [20].

Молибден может взаимодействовать с другими элементами, будучи в твердом растворе, а также в составе комплексных карбонитридов. Поэтому, чтобы уточнить поведение системы с Mo, описание было дополнено соответствующими параметрами. Так, параметры для подсистемы Ti–Mo–C–N были взяты из [21] (в литературе встречаются и другие оценки для различных систем, включающих Mo и Ti, но только в [21]

предложены параметры для фаз с ГЦК-решеткой) и для подсистемы Mo–Nb–C — из [22]. В [23] предложено описание системы Nb–Si–Mo, однако от него пришлось отказаться, так как оно опирается на другой набор параметров для Mo–Nb, нежели в [22].

Таким образом, при проведении расчетов, помимо твердых растворов, учитывалась возможность образования следующих фаз:

- карбонитридов с ГЦК-структурой. Подрешеточная формула $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Si}, \text{Ti})_1(\text{C}, \text{N}, \text{Va})_1$, где Va — структурные вакансии;
- карбонитридов с ГПУ-структурой. $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Si}, \text{Ti})_1(\text{C}, \text{N}, \text{Va})_{0.5}$;
- η -карбид. $(\text{Mo}, \text{Nb})_1(\text{C}, \text{Va})_1$;
- ξ -карбид. $(\text{Fe}, \text{Mo})_3(\text{C})_1$;
- sph-карбид. $(\text{Mo})_1(\text{C})_1$;
- M_6C . $(\text{Fe})_2(\text{Mo})_2(\text{Fe}, \text{Mo})_2(\text{C})_1$;
- M_{23}C_6 . $(\text{Fe}, \text{Mn})_{20}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mo})_3(\text{C})_6$;
- M_7C_3 . $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mo})_7(\text{C})_3$;
- Mo_3C_2 . $(\text{Mo})_3(\text{C})_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнялись с помощью программы IMP Equilibrium [24], реализованной на основе алгоритма [25]. Целью расчетов являлось исследование растворимости вторых фаз при нагреве

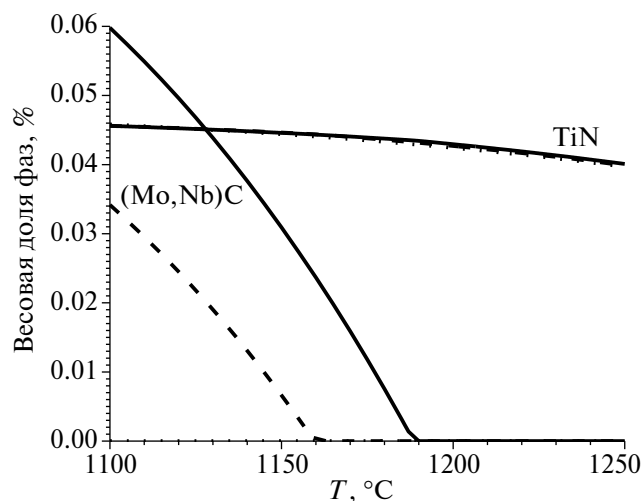


Рис. 1. Расчетная зависимость доли фаз от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

Таблица 1. Состав стали 06Г2МБ

C	Mn	Mo	N	Nb	Si	Ti	Fe
0.06	1.5	0.2	0.006	0.05	0.1	0.02	Ост.

и выдержке сталей типа 06Г2МБ в аустенитной области.

Предварительные оценки показали, что большинство элементов, кроме Nb и Ti, в пределах элементного состава данной стали не оказывает существенного влияния на ее фазовый состав. Однако Ti в данной стали является нормируемой примесью, а не легирующим элементом, поэтому исследование его влияния на фазовый состав в рамках настоящей работы не представляет большого интереса, и при проведении расчетов оценивалась только степень влияния Nb. Расчеты были проведены для усредненного (типичного) состава стали (табл. 1), а также в диапазоне концентрации Nb от 0.03 до 0.07 %. Результаты расчетов приведены на рис. 1–3.

Из результатов расчетов следует, что при нагреве под прокатку сталей типа 06Г2МБ в равновесии с аустенитом присутствуют лишь две карбонитридные фазы с ГЦК-решеткой. Одна из них по составу близка к TiN (на графике так и обозначена), а вторая — примерно соответствует $(\text{Mo}_{0.17}\text{Nb}_{0.83})\text{C}$ (на графике обозначена “(Mo,Nb)C”). Никакие другие фазы в этом температурном интервале не образуются.

TiN присутствует в стали вплоть до 1250°C, в то время как (Mo, Nb)C полностью растворяется в интервале 1100–1200°C в зависимости от состава стали.

Чем больше в стали Nb, тем больше его в аустените, тем большее количество (Mo, Nb)C и

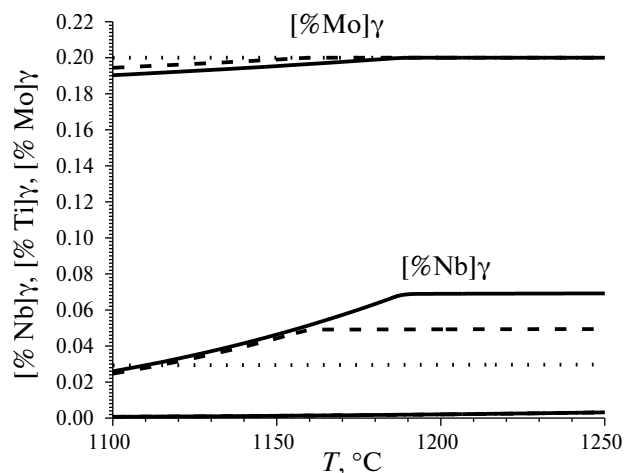


Рис. 2. Расчетная зависимость количества Mo, Nb и Ti в аустените от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

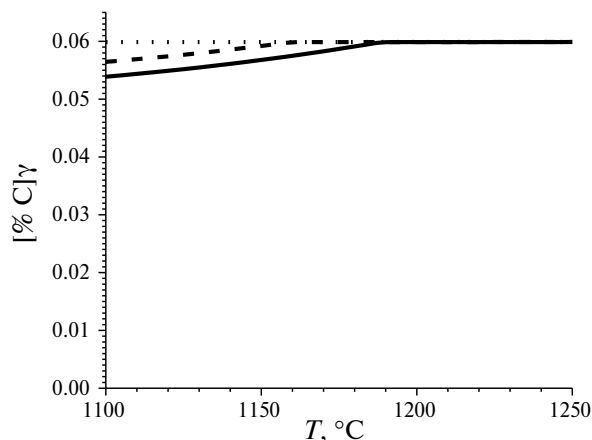


Рис. 3. Расчетная зависимость количества С в аустените от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

тем при более высокой температуре происходит растворение (Mo,Nb)C. На количество TiN и Ti в твердом растворе Nb влияет слабо.

Молибден, хоть и входит в заметном количестве в состав одной из карбонитридных фаз, по большей части находится в твердом растворе. Марганец и кремний тоже практически не связываются в карбонитриды и остаются в твердом растворе. Так как углерод преимущественно связывается только в (Mo, Nb)C, при полном растворении данной фазы его количество в аустените (как видно из рис. 3) соответствует такому во всем сплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе CALPHAD-метода построено термодинамическое описание системы Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N, моделирующее низколегированные стали с Nb и Mo типа 06Г2МБ, и рассчитана зависимость фазового состава стали 06Г2МБ от температуры и количества легирующих элементов для нагрева под прокатку. Показано, что в исследованном интервале составов и температур в равновесии с аустенитом могут сосуществовать фазы, близкие по составу к TiN и (Mo_{0.17}Nb_{0.83})C. Проведенные расчеты показывают, что оптимальной температурой нагрева под прокатку для данной стали является ~ 1200°C, поскольку при этой температуре нитриды титана, сдерживающие рост аустенитного зерна, практически не растворяются, а фаза на основе карбида ниобия растворяется полностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Функция” № 122021000035-6).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А. Структура и свойства сталей для магистральных трубопроводов. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2019. 242 с.
2. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Салганик В.М. Основные структурные факторы упрочнения низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей после контролируемой прокатки // Митом. 2009. № 1. С. 41–45.
3. Урцев В.Н., Корнилов В.Л., Шмаков А.В., Краснов М.Л., Стеканов П.А., Платов С.И., Мокишин Е.Д., Урцев Н.В., Счастливцев В.М., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1335–1344.
4. Danilov S.V., Urtsev N.V., Maslennikov K.B., Urtsev V.N., Lobanov M.L. Influence of structural and textural states of low-carbon steels on the cracking resistance of tube products // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2315. P. 030006.
5. Lobanov M.L., Khotinov V.A., Urtsev V.N., Danilov S.V., Urtsev N.V., Platov S.I., Stepanov S.I. Tensile Deformation and Fracture Behavior of API-5L X70 LinePipe Steel // Materials. 2022. V. 15. P. 501.
6. Салганик В.М., Шмаков А.В., Попов В.В. Радиональные режимы контролируемой прокатки на стане 5000 трубной заготовки с пониженной температурой // Сталь. 2009. № 10. С. 47–50.
7. Лобанов М.Л., Данилов С.В., Струин А.О., Бородин М.Д., Пышминцев И.Ю. Структурная и текстурная наследственность при g↔a-превращениях в малоуглеродистой низколегированной трубной стали // Вестник южноуральского государственного университета. 2016. Т. 16. № 2. С. 46–54.
8. Платов С.И., Краснов М.Л., Урцев Н.В., Данилов С.В., Лобанов М.Л. Структурно-текстурные состояния штрипсов стали 06Г2МБ после контролируемой термомеханической обработки // Митом. 2020. № 1. С. 56–61.
9. Lukas H.L., Fries S.G. and Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007. 324 p.
10. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scand. 1970. V. 24. № 10. P. 3618–3626.
11. Sundman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // J. Phys. Chem. of Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297–301.
12. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамические расчеты карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 74–81.
13. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1277–1287.
14. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad. 1991. V. 15. No. 4. P. 317–425.

15. *Rajkumar V.B., Hari Kumar K.C.* Thermodynamic modeling of the Fe–Mo system coupled with experiments and *ab initio* calculations // *J. Alloys Compounds*. 2014. V. 611. P. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.030>.
16. *Hillert M., Qiu C.* A reassessment of the Fe–Cr–Mo–C system // *JPE*. 1992. V. 13. P. 512–521. <https://doi.org/10.1007/BF02665764>
17. *Qiu C.* An analysis of the Cr–Fe–Mo–C system and modification of thermodynamic parameters // *ISIJ International*. 1992. V. 32. № 10. P. 1117–1127. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.1117>
18. *Andersson J.O., Lange N.* An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mo system // *Metall Trans A*. 1988. V. 19. P. 1385–1394. <https://doi.org/10.1007/BF02674012>
19. *Andersson J.O.* A thermodynamic evaluation of the Fe–Mo–C system // *Calphad*. 1988. V. 12. № 1. P. 9–23. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90025-9)
20. *Frisk K.* A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems // *Calphad*. 1991 V. 15. № 1. P. 79–106. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90028-I](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90028-I)
21. *Chung H.-J., Shim J.-H., Lee D.N.* Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti–Mo–C–N quaternary system // *J. Alloys Compounds*. 1999. V. 282. № 1–2. P. 142–148. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00711-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00711-7)
22. *Zhang C., Peng Y., Zhou P., Zhang W., Du Y.* Thermodynamic assessment of the C–Nb–Mo system over the entire composition and temperature ranges // *Calphad*. 2015. V. 51. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.001>
23. *Geng T., Li Ch., Zhao X., Xu H., Du Zh., Guo C.* Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system // *Calphad*. 2010. V. 34. № 3. P. 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.003>
24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2011618874 / IMP Equilibrium. 15.11.2011.
25. *Понов В.В., Горбачев И.И.* Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета // *ФММ*. 2004. Т. 98. № 4. С. 11–21.

SOLUBILITY STUDY OF CARBONITRIDES IN LOW-ALLOY PIPE STEELS WITH Mo AND Nb AT HEATING FOR ROLLING BASED ON THERMODYNAMIC CALCULATIONS

I. I. Gorbachev^{1,*}, V. V. Popov¹, D. M. Khabibulin², and N. V. Urtsev²

¹*Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Research and Technology Center “Ausferr”, Magnitogorsk, 455000 Russia*

*e-mail: gorbachev@imp.uran.ru

Based on the CALPHAD method, a thermodynamic description of the Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N system has been constructed, and the solubility of carbonitrides in austenite has been calculated for API 5L low-alloy low-carbon steels with Mo and Nb. The patterns of influence of alloy composition and temperature on the composition and amount of carbonitride phases, as well as on the concentration of elements in the solid solution have been analyzed.

Keywords: modeling, thermodynamics, low-alloy steels, solubility, carbonitrides, CALPHAD method, phase equilibrium