УДК 669.14.018.41

КОНЦЕПЦИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТИТАНА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ*

А. Б. АХМЕТОВ¹, канд. техн. наук, заместитель директора по научной работе, a.akhmetov-steel@mail.ru;
Г. Д. КУСАИНОВА¹, старший научный сотрудник лаборатории “Металлургия стали и материаловедение”;

С. Н. ШАРКАЕВ¹, магистр, младший научный сотрудник лаборатории
“Металлургия стали и материаловедение”;

К. М. МУСКЕНОВА¹, магистр, инженер лаборатории “Металлургия стали и материаловедение”;
В. Б. БАСИН², исполнительный директор;

Т. С. СЕЙСИМБИНОВ², главный специалист по качеству и трансформациям
(¹ Филиал РГП НЦ КИМС РК “Химико-металлургический институт
им. Ж. Абишева”, Республика Казахстан, г. Караганда;

² АО “АрселорМиттал Темиртау”, Республика Казахстан, Карагандинская обл., г. Темиртау)

Аннотация. Лабораторными и промышленными экспериментами, а также последующими исследованиями микроструктуры образцов стали, легированной с определенной последовательностью ванадием, ниобием и титаном, разработана и обоснована концепция, включающая в себя соблюдение порядка ввода в сталь этих микролегирующих элементов. Согласно концепции последовательность введения определяется различием степени их термодинамического сродства к растворенным в стали азоту и углероду.

Исследование микроструктуры опытных микролегированных образцов на оптическом микроскопе при увеличении $\times 250$ показало наиболее значительное измельчение зерна при последовательной присадке вначале ванадия с ниобием и после выдержки в 10 мин титана.

Эффективность разработанного способа легирования для опережающего образования карбонитридов ванадия и ниобия оценивалась исследованиями на электронном сканирующем микроскопе Mira3 Tescan с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа X-Act (Oxford Instruments). При изучении составов и формы карбонитридов, обнаруживаемых в образцах стали, легированной с различной последовательностью присадок, установлено, что при одновременной подаче в сталь титана, ванадия и ниобия карбонитриды с титаном составляют большинство, а карбонитриды ванадия и ниобия фактически не образуются или представлены единичными включениями. И, наоборот, в образцах стали, легированной последовательной присадкой в сталь вначале ванадия с ниобием и только затем титана, превалируют карбонитридные включения ванадия и ниобия. В этом случае карбонитриды титана представлены только единичными и мелкими включениями. Тем самым подача в первую очередь ванадия и ниобия позволяет им в полной мере прореагировать со стехиометрически недостаточными концентрациями азота и углерода, опережая образование нитридов титана.

По результатам исследований в АО “АрселорМиттал Темиртау” с применением разработанной концепции последовательного легирования стали карбонитридообразующими элементами разработана и внедрена технология получения трубной стали 09Г2ФБ с феррито-бейнитной структурой, полностью отвечающей по своим свойствам требованиям API Spec 5L к стали категории прочности X80.

Ключевые слова: трубная сталь 09Г2ФБ; концепция последовательного легирования; легирование стали карбонитридообразующими элементами; дисперсионное упрочнение; измельчение зерна.

Ссылка для цитирования. Ахметов А.Б., Кусаинова Г.Д., Шаркаев С.Н., Мускенова К.М., Басин В.Б., Сейсимбинов Т.С. Концепция регулирования процессов образования карбонитридов ванадия, ниобия и титана последовательным легированием // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 9. С. 48–57.

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-9-48-57

* Исследования проводили в рамках проекта “Программно-целевое финансирование 2015–2017 гг. “Научно-техническое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов черной и цветной металлургии с получением востребованной отечественной промышленностью продукции” по теме “Обоснование и освоение эффективной технологии выплавки и обработки высокопрочной стали феррито-бейнитного класса для производства конструкций ответственного назначения”.

Повышение прочностных характеристик трубных сталей достигается в результате совокупного действия различных механизмов упрочнения, среди которых известны способы легирования комплексными сплавами с алюминием, а также сплавами, содержащими ванадий, ниобий и титан [1–6]. Основные из механизмов упрочнения стали — измельчение зерна и дисперсионное упрочнение, контролируются выделениями избыточных фаз карбонитридов разных типов и дисперсности. Образование карбонитридных фаз происходит еще в жидком растворе через химическое взаимодействие атомов азота и углерода в стали с растворенными легирующими элементами. Результатом этих реакций являются твердые и тугоплавкие микрочастицы карбонитридов, выполняющие с достижением температуры начала застывания стали роль центров для ее объемной кристаллизации. Следует отметить, что изучению поведения карбонитридных фаз в высокопрочных низколегированных сталях, легированных сильными карбонитридообразующими элементами, посвящено много исследований, но в них, в большинстве своем, рассматриваются процессы и параметры выделения этих фаз на конечных стадиях — при прокатке и охлаждении [7–15]. Изучению процессов образования карбонитридных фаз в жидкой стали и влияния уже сформированных карбонитридов на первичную кристаллизацию уделено меньше внимания. В то же время общеизвестно, что размерность зерна, сформировавшаяся в процессе разливки стали и кристаллизации слитков и слябов, оказывает значительное, наследуемое

влияние на их конечную структуру, следовательно, и на механические свойства готового проката [4].

Цель настоящей работы — получение в условиях АО «АрселорМиттал Темиртау» мелкозернистой структуры трубной стали с высоким комплексом прочностных и пластических свойств, соответствующих требованиям международных стандартов к стали категории прочности X80. В ходе исследования разработана концепция регулирования карбонитридообразованием на стадии легирования, суть которой заключается в изменении порядка ввода в сталь микролегирующих элементов с учетом их некоторых физико-химических свойств и кинетических условий их взаимодействия.

Согласно ранее проведенным исследованиям и стехиометрическим расчетам концентраций азота и углерода в конвертерной стали в пределах 0,004–0,009 % будет недостаточно для образования карбонитридов из всего необходимого количества подаваемых легирующих элементов — V, Nb, Ti, Al.

За основу концепции последовательного легирования приняли достаточно заметную, определенную термодинамическими расчетами с использованием данных работ [16, 17] разность между расчетными величинами изменения свободной энергии образования карбидов и нитридов между двумя основными группами подаваемых в сталь элементов — алюминий-титановой и ванадий-ниобиевой, оказавшихся конкурирующими в процессах нитридообразования (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. ЗНАЧЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1800 К

TABLE 1. THE VALUES OF VARIATION OF FREE ENERGY OF THE FORMATION OF CARBIDES AND NITRIDES AT A TEMPERATURE OF 1800 K

VN	NbN	TiN	AlN	VC	NbC	TiC	AlC
–5900	–7900	–40100	–30800	–17000	–19000	–38300	–36000

Совершенно очевидно, что при одновременной подаче этих элементов в сталь в первую очередь образуются и остаются устойчивыми во всем интервале температур карбонитриды титана и алюминия. А более эффективные и необходимые для формирования дисперсной структуры карбонитриды ванадия и ниобия образуются только с остаточными концентрациями азота, т. е. в менее выгодных термодинамических и кинетических условиях.

В данной статье приводятся результаты исследований по апробации концепции в лабораторных и промышленных условиях, с выплавкой и прокаткой опытной стали в АО «АрселорМиттал Темиртау» [18, 19].

Плавки опытных образцов производили в лабораторной печи Таммана в алундовых тиглях. Целью исследования было определение влияния последовательности присадок микролегирующих добавок и роли карбонитридообразующих элементов на образующиеся фазы в литой стали и размер зерна. После расплавления металлошихты при температуре 1580–1590 °С в полученный расплав в разной последовательности вводили феррованадий, феррониобий, ферротитан. Алюминий не использовали, раскисляя сталь только силикомарганцем и ферросилицием.

Для моделирования процессов, присущих кристаллизации стали в слябе после разливки на

машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), произвели аустенизацию образцов опытного металла. Для этого образцы металла, выплавленные и раскисленные при одинаковых условиях, кроме способов присадки микролегирующих, были помещены в муфельную печь и нагреты до 1200 °С. Аустенизационная выдержка металла в печи при указанной температуре составила 20 мин. Затем образцы охлаждались в печи до комнатной температуры в течение 120 мин.

Как показало исследование микроструктур стали опытных образцов на оптическом микроскопе, наиболее заметное измельчение зерна получено в случае присадки микролегирующих в последовательном порядке: ванадий – ниобий – титан (табл. 2). Причем титан подавался после выдержки 10 мин, это делалось для того, чтобы поданные раньше ванадий и ниобий успели раствориться в стали и образовать собственные карбонитридные фазы.

ТАБЛИЦА 2. МИКРОСТРУКТУРА ЛИТОЙ СТАЛИ ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАВОК С ПРИСАДКОЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК В РАЗЛИЧНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

TABLE 2. MICROSTRUCTURE OF CAST STEEL LABORATORY DOUGH WITH ADDITIVE ALLOYING ADDITIVES IN DIFFERENT SEQUENCES

Последовательность присадки	Фотографии шлифов, ×250	Структура и балл зерна
Образец опытной стали без присадки легирующих элементов		Структура стали феррито-перлитная. Балл зерна до 4–5
Ферротитан – феррониобий – феррованадий (одновременная подача)		Структура стали феррито-перлитная. Балл зерна 5–6
Феррониобий – феррованадий – ферротитан (одновременная подача)		Разнозернистая феррито-перлитная структура стали. Балл зерна 5–6, отдельные зерна — 7
Феррованадий – феррониобий – ферротитан (подача ванадия и ниобия, выдержка 10 мин, затем титан)		Мелкозернистая феррито-перлитная структура. Балл зерна 7–8

Дополнительные исследования лабораторных образцов, легированных в различной последовательности, проводились на электронном сканирующем микроскопе Mira3 Tescan с целью изучения состава и формы карбонитридов. С помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора X-Act (Oxford Instruments) были идентифицированы карбонитридные включения, обнаруженные на границах и в теле зерен. На рис. 1 представлены характерные и пре-

валирующие включения, выявленные в литых лабораторных образцах стали, легированных по вариантам с различной последовательностью:

- а) ферротитан – феррониобий – феррованадий (одновременная подача);
- б) феррониобий – феррованадий – ферротитан (одновременная подача);
- в) феррованадий – феррониобий и после выдержки 10 мин – ферротитан.

Рис. 1. Характерные включения в опытных образцах стали:
а, б — карбонитриды титана, $\times 6000$; в — карбонитриды ванадия и ниобия, $\times 6000$

Fig. 1. Characteristic inclusions in the experimental samples of steel:
а, б — titanium carbonitrides, $\times 6000$; в — carbonitrides of vanadium and niobium, $\times 6000$

В табл. 3 представлены результаты энергодисперсионного анализа состава включений в образцах с разными вариантами легирования.

ТАБЛИЦА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ

TABLE 3. RESULTS OF ENERGY-DISPERSIVE ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF INCLUSIONS

Вариант легирования	Концентрация элементов во включениях				
	C	N	Ti	V	Nb
Одновременная присадка в порядке Ti, V, Nb	19,60	79,34	6,32	0	0
Одновременная присадка в порядке Nb, V, Ti	14,46	83,44	5,84	0	0,10
Последовательная присадка V, Nb и после выдержки Ti	33,59	52,81	0	2,70	1,06

В лабораторных образцах, легированных по варианту одновременной подачи в сталь титана, ванадия и ниобия, в первую очередь образуются карбонитриды титана, частицы которых выделены хаотично расположенными по телу зерна крупными включениями. Включения имеют правильные геометрические формы с острыми гранями и углами, размеры превышают 100 нм.

В образцах, легированных по варианту с подачей вначале ванадия и ниобия, а затем титана, наблюдаются множественные мелкие, равномерно рассредоточенные глобулярные включения карбонитридов и нитридов ванадия и ниобия в виде фаз VNC, NbNC и почти отсутствуют карбонитриды титана. Таким образом, этот вариант легирования ограничивает образование нитридов титана в пользу первоочередного образования нитридов и карбонитридов ванадия и ниобия. Основная доля растворенного в стали азота и углерода, как и предполагалось, расходуется на образование нитридов ванадия и ниобия, которые уже при малых концентрациях ванадия (до 0,04 %) позволяют формировать мелкое зерно.

Исходя из полученных результатов лабораторных исследований в кислородно-конвертерном цехе АО «АрселорМиттал Темиртау» была проведена опытная конвертерная плавка стали 09Г2ФБ, предназначенной для изготовления труб нефтегазового назначения. Согласно разработанному способу, первичное раскисление проводили на выпуске стали в ковш с садкой 300 т сплавами марганца, кремния и ограниченной долей алюминия. Ключевую в новой технологии операцию — последовательное легирование стали феррованадием, феррониобием и после выдержки ферротитаном провели на установке ковш-печь. Окисленность стали корректировали в конце обработки в установке ковш-печь алюминиевой проволокой [20].

Для оценки эффективности способа по получению мелкозернистой структуры стали по ходу разлива на МНЛЗ были вырезаны темплеты из слэбов опытной стали 09Г2ФБ и позднее из стали текущего производства 17Г1СУ, микролегированной только ниобием и титаном. В табл. 4 приведен химический состав опытной стали 09Г2ФБ и стали 17Г1СУ.

ТАБЛИЦА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОПЫТНОЙ И СРАВНИВАЕМОЙ СТАЛЕЙ, % (мас.)

TABLE 4. CHEMICAL COMPOSITION OF EXPERIMENTAL AND COMPARED STEELS, % (mas.)

Сталь	C	Si	Mn	Al	P	S	N	V	Ti	Nb
09Г2ФБ	0,06	0,21	1,58	0,034	0,016	0,004	0,004	0,027	0,02	0,057
17Г1СУ	0,07	0,23	1,56	0,027	0,021	0,004	0,008	Следы	0,019	0,054

Образцы темплетов подвергли аустенизации до 1100 °С при одинаковых условиях термической обработки. Шлифы образцов подвергли ме-

таллографическому анализу для сравнения их микроструктур (рис. 2).

Рис. 2. Структуры темплетов литых слэбов сравниваемых сталей:
а — 17Г1СУ, $\times 150$; б — 09Г2ФБ, $\times 150$

Fig. 2. Grain structure of templates of cast slabs of compared steels:
a — 17G1SU, $\times 150$; б — 09G2FB, $\times 150$

Микроструктура обоих образцов состоит из двух хорошо выраженных фаз — феррита и перлита. Однако структура стали 17Г1СУ более крупнозернистая, преимущественно балла 4, встречаются зерна, достигающие балла 6. Существенно отличается своей мелкозернистой структурой опытная сталь 09Г2ФБ. Зерно получилось гораздо мельче, чем у сравниваемой стали, преимущественно балла 8, что свидетельствует об опережающем образовании карбонитридов ванадия и ниобия.

Дополнительные исследования образцов сталей также проводились на электронном сканирующем микроскопе Mira3 Tescan с целью изучения состава и формы карбонитридов в сталях. С помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора X-Act (Oxford Instruments) были идентифицированы карбонитридные включения, обнаруженные на границах и в теле зерен обеих сталей (рис. 3).

В результате электронно-микроскопического исследования сравнительной стали 17Г1СУ установлено, что преобладающими неметаллическими включениями являются карбонитриды титана, частицы которых выделены хаотично, единичными включениями по телу зерна, а также группами по границам зерен, что способствует уменьшению прочности сцепления отдельных зерен и приводит к межзеренному разрушению. Кроме того, карбонитриды титана имеют правильную форму с острыми гранями и углами, вызывающими локальные участки напряжения в теле зерна и склонность к появлению микротрещин.

В опытной стали 09Г2ФБ наблюдаются мелкие, хорошо рассредоточенные по шлифу включения карбонитридов ванадия и ниобия, более благоприятной формы, чем у карбонитридов титана.

Рис. 3. Характерные включения в опытных образцах стали:
а — карбонитриды титана в стали 17Г1СУ, $\times 3000$; б — карбонитриды ванадия и ниобия в стали 09Г2ФБ, $\times 3000$

Fig. 3. Characteristic inclusions in the experimental samples of steel:
а — carbonitrides of titanium in steel 17G1SU, $\times 3000$; б — vanadium and niobium carbonitrides in steel 09G2FB, $\times 3000$

В спектрах, снятых с исследуемого образца стали 17Г1СУ, количественный анализ показал, что основной фазой является карбонитрид титана. В опытной стали 09Г2ФБ в составе глобулярной формы выявлены частицы, содержащие VNC, NbNC (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5. ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ВКЛЮЧЕНИЙ В СРАВНИВАЕМЫХ СТАЛЯХ

TABLE 5. ENERGY-DISPERSIVE ANALYSIS OF INCLUSIONS IN COMPARED STEELS

Спектр	C	N	Ti	V	Nb
2 (17Г1СУ)	14,46	83,44	5,84	0	0,10
7 (09Г2ФБ)	33,59	52,81	0	2,70	1,06

В целом характер, морфология и, в некоторой степени, состав включений в сталях обеих марок, полученных промышленными плавками, хорошо коррелируются с приведенными выше результатами исследований лабораторных образцов.

Следующий этап настоящей работы был посвящен задаче получения из опытной стали канатного листа с феррито-бейнитной структурой.

Посад слябов в методические печи и нагрев до 1290 °С, а также прокатка в линии стана НШПС-1700 в ЛПЦ-1 АО “АрселорМиттал Темиртау” производились с учетом рекомендаций, разработанных в программе испытаний. Основным способом был принят способ прокатки при более высоких температурах и ускоренном охлаждении в конце прокатки при смотке. Полученные температуры на стадиях приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОКАТКИ И СМОТКИ ПОЛОС

TABLE 6. TEMPERATURE MODES OF ROLLING AND STRIPS COILING

Контролируемые рулоны стали	Температура, °С		
	начала прокатки в чистовых клетях	конца прокатки в чистовых клетях	смотки
№ 1	1063	851	576
№ 2	1078	863	589

Проведена прокатка слябов из опытной стали на полосы размером 8×1500 мм. Микроструктура полученных листов из сравниваемых сталей представлена на рис. 4.

ТАБЛИЦА 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ГОРЯЧЕКАТАНОГО ЛИСТА ОПЫТНОЙ СТАЛИ 09Г2ФБ НА СООТВЕТСТВИЕ
ТРЕБОВАНИЯМ СТАНДАРТА API SPEC 5L

TABLE 7. MECHANICAL TESTS OF HOT-ROLLED SHEET OF EXPERIMENTAL STEEL 09G2FB FOR COMPLIANCE WITH API SPEC 5L

Номер образца	Предел прочности $\sigma_{\text{в}}$, Н/мм ²	Предел текучести $\sigma_{\text{т}}$, Н/мм ²	Отношение $\sigma_{\text{т}}/\sigma_{\text{в}}$	Относительное удлинение δ_5 , %	Изгиб d = 2a	Ударная вязкость KCV при 0 °C, Дж/см ²			Ударная вязкость KCV при +20 °C, Дж/см ²			Ударная вязкость KCU при -60 °C, Дж/см ²			Вязкая составляющая, %
						272	217	278	213	285	280	217	228	240	
1	650	580	0,89	34	Без разрушений и трещин										100
2	640	580	0,91	36	Без разрушений и трещин	306	200	211	243	308	327	200	244	167	100
Требования к X80 по API 5L	Не менее 625	Не менее 555	Не более 0,93	—	Без разрушений и трещин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Не менее 95

Рис. 4. Микроструктура сталей:
a — 17Г1СУ, $\times 150$; б — 09Г2ФБ, $\times 150$

Fig. 4. Microstructure of steels:
a — 17Г1СУ, $\times 150$; б — 09Г2ФБ, $\times 150$

Структура стали 17Г1СУ феррито-перлитная, крупнозернистая, балл зерна 8–9.

Основной структурной составляющей в опытной стали 09Г2ФБ является игольчатый феррит и как продукт промежуточного превращения бейнит, расположенный по границам ферритных зерен. Строение обнаруженной бейнитной фазы характерно для верхнего глобулярного бейнита, придающего высокие прочностные свойства трубному прокату. Дисперсность зерна соответствует 11–12 баллам согласно шкале по ГОСТ 5639–82.

Высокое качество опытной стали подтверждено испытаниями механических свойств образцов катаного листа, моделирующими различные, в том числе экстремальные, температурные

условия. Результаты механических испытаний образцов стали представлены в табл. 7.

Таким образом, результаты промышленной плавки стали полностью подтвердили эффективность принятой концепции влияния порядка ввода присадок легирующих сплавов на процессы карбонитридообразования в литой стали и на эффект сохранения наследственно мелкозернистой структуры сложнолегированной высокопрочной стали при ее прокатке.

Механические свойства и химический состав опытной стали полностью соответствуют требованиям стандарта API Spec 5L для высокопрочной стали категории X80 (PSL1) феррито-бейнитного класса.

Выводы

Исследования, проведенные в лабораторных и промышленных условиях, показали возможность регулирования структуры микролегированной стали определенным порядком введения в сталь карбонитридообразующих элементов.

Полученные результаты заставляют с иной позиции рассматривать процессы образования и взаимодействия карбонитридообразующих элементов в высокопрочных сталях и их влияние на формирование ее структуры.

Концепция последовательного легирования легла в основу внедренной в АО «АрселорМиттал Темиртау» технологии выплавки трубной стали категории прочности X80 феррито-бейнитного класса.

Механические свойства опытной стали 09Г2ФБ полностью соответствуют требованиям стандарта API Spec5 L.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн М.И., Гладштейн Л.И., Голованенко С.А. Карбонитридное упрочнение низколегируемых сталей // Сталь. 1977. № 9. С. 833–837.
2. Mekhtiyev A., Akhmetov A., Yudakova V., Bulatbayev F. Experience with ferrosilicoaluminum alloy during deoxidation of steel // Metallurgiya. 2016. № 3. P. 47–50.
3. Ахметов А.Б., Кусаинова Г.Д., Кусжанова А.А. и др. Влияние модифицирования кальцием на структуру стали Гадфильда и морфологию образующихся в ней неметаллических включений // Электromеталлургия. 2017. № 3. С. 8–12.

4. Гуляев А.П. *Металловедение*. — М.: Металлургия, 1986. С. 237–243.
5. Одесский П.Д., Смирнов Л.А. О применении ванадия и ниобия в микролегированных сталях для металлических конструкций // *Сталь*. 2005. № 6. С. 116–122.
6. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. — М.: Металлургия, 1979. С. 208–215.
7. Матросов М.Ю., Таланов О.П., Лясоцкий И.В., Дьяконов Д.Л. Влияние термической обработки на механические свойства и структуру высокопрочных трубных сталей с ферритно-бейнитной структурой // *Металлург*. 2011. № 7. С. 54–58.
8. Inoue K., Ishikawa N., Ohnuma I., Ohtani H., Ishida K. Calculation of phase equilibria between austenite and (Nb, Ti, V) (C,N) in microalloyed steels // *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. № 2. P. 175–182.
9. De Ardo J. Fundamental metallurgy of niobium in steel // *Proceedings of the International Symposium Niobium 2001 held in Orlando, Florida, USA. December 2–5, 2001*. P. 571–586.
10. Karjalainen L.P., Peura P., Porter D.A. Effects of strain rate changes and strain path on flow stress and recrystallisation kinetics in a Nb bearing microalloyed steels // *Thermomechanical Processings of Steels. Church Hous Conference (London, UK, 24–26 May, 2000)*. Vol. 1. P. 309–321.
11. Wang J., Atrens A. Microstructure and grain boundary microanalysis of X70 pipeline steel // *Journal of materials science*. 2003. Vol. 38. P. 323–330.
12. Hulka K. High strength large diameter pipe plate from standard production to X80/X100 // *Niobium information*. 1997. № 13. P. 1–4.
13. Настич С.Ю., Шульга Е.В., Лясоцкий И.В. Выделение избыточных карбонитридных фаз в рулонном и листовом прокате из микролегированной стали при различных вариантах охлаждения // *Сталь*. 2011. № 12. С. 48–54.
14. Панфилова Л.М. Конструкционные высокопрочные стали с ванадием нового поколения // *Использование ванадия в стали: сб. тр. семинара Vanites 28–29 сентября 2002 г., Москва*. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 89–109.
15. Морозов Ю.Д., Настич С.Ю., Матросов М.Ю., Чевская О.Н. Обеспечение повышенного комплекса свойств проката для труб большого диаметра на основе формирования феррито-бейнитной микроструктуры стали // *Металлург*. 2008. № 1. С. 41–46.
16. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 68 с.
17. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. — М.: Металлургия, 1985. С. 205–210.
18. Ахметов А.Б., Швецов А.Н., Кусаинова Г.Д. и др. Опыт получения мелкозернистой структуры двухфазной стали при легировании ванадием и ниобием // *Сталь*. 2016. № 1. С. 22–24.
19. Ахметов А., Басин В., Рау А., Яблонский В. Технология выплавки стали для труб нефтегазового назначения // *Промышленность Казахстана*. 2016. № 5 (98). С. 22–25.
20. Пат. 28458 Республики Казахстан, МПК С 21 С 7/00. Способ выплавки и легирования низколегируемой трубной стали X80 / А.Б. Ахметов, А.Н. Швецов, Е.А. Огурцов и др. // *Заявл.* 26.04.2013; *опубл.* 15.05.14. *Бюл.* № 5.

A CONCEPT OF CONTROL OF PROCESSES OF VANADIUM, NIOBIUM AND TITANIUM CARBONITRIDES FORMING BY CONSECUTIVE ALLOYING

*A. V. AKHMETOV¹, PhD (Tech), Assistant Director for research, a.akhmetov-steel@mail.ru;
G. D. KUSAINOVA¹, Senior Research assistant of Laboratory "Metallurgy of steel and metal science";
S. N. SHARKAEV¹, Magister, Junior Research assistant of Laboratory "Metallurgy of steel and metal science";
K. M. MUSKENOVA¹, Magister, Engineer at Laboratory "Metallurgy of steel and metal science";
V. B. BASIN², Executive Director; T. S. SEJSIMBINOV², Chief Specialist in quality and transformation
(¹ Branch of the RSE NCPMRM RK
"Chemistry and Metallurgy Institute after Zh. Abishev", Kazakhstan, Karaganda;
² JSC "ArcelorMittal Temirtau", Kazakhstan, Karaganda rgn., Temirtau)*

Abstract. Base on laboratory and industrial experiments, as well as subsequent studies of the microstructure of steel samples alloyed with a certain sequence by vanadium, niobium, and titanium, a concept including compliance with the order of those microalloying elements introducing into steel developed and justified. According to the concept, the sequence of introduction is determined by the difference in the degree of their thermodynamic affinity to the nitrogen and carbon dissolved in the steel.

Investigations of the microstructure of experimental microalloyed samples by an optical microscope, with a magnification x250, showed the most significant grain refinement with a consecutive additive – first vanadium with niobium and after 10 minutes of holding – titanium.

The efficiency of the developed alloying method for the advanced formation of vanadium and niobium carbonitrides was evaluated by studies with the Mira3 Tescan electron scanning microscope having an X-ray energy dispersive microanalysis system X-Act (Oxford Instruments). When studying the compositions and the form of carbonitrides discovered in steel samples alloyed with a different sequence of additives, it was established, that during simultaneous additive of titanium, vanadium and niobium into steel, titanium carbonitrides account for a majority, while vanadium and niobium carbonitrides are not actually formed or are represented by single inclusions. Conversely, in steel samples alloyed with a consecutive additive to steel, first vanadium with niobium and later titanium, carbonitride of vanadium and niobium inclusions prevail. In this case, titanium carbonitrides are represented only by single and fine inclusions. Thus, first introducing of vanadium and niobium, allows them to react fully with stoichiometrically insufficient concentrations of nitrogen and carbon, ahead of the formation of titanium nitrides.

Based on the results of the research in JSC "ArcelorMittal Temirtau", using the developed concept of consecutive alloying by carbonitride-forming elements, the technology of 09G2FB grade steel production with a ferrite-bainite structure developed and implemented, fully meeting API Spec 5L requirements for steel of strength category X80.

Key words: 09G2FB pipe steel; the concept of consecutive alloying; steel alloying by carbonitride-forming elements; dispersion strengthening; grain refinement.

For citation: Akhmetov A.B., Kusainova G.D., Sharkaev S.N., Muskenova K.M., Basin V.B., Sejsimbinov T.S. A concept of control of processes of vanadium, niobium and titanium carbonitrides forming by consecutive alloying. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii* = *Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2018, no. 9, pp. 48–57. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-9-48-57

REFERENCES

1. Gol'dshtejn M.I., Gladshitejn L.I., Golovanenko S.A. Carbon-nitride strengthening of low alloyed steels. *Stal'*, 1977, no. 9, pp. 833–837. (In Russ.).
2. Mekhtiyev A., Akhmetov A., Yudakova V., Bulatbayev F. Experience with ferrosilicoaluminum alloy during deoxidation of steel. *Metallurgiya*, 2016, no. 3, pp. 47–50.
3. Axmetov A.B., Kusainova G.D., Kustanova A.A., Il'yasov A.E., Sharkaev S.N. Influence of modification by calcium on Gafild steel structure and morphology of formed in it non-metallic inclusions. *E'lektrometallurgiya*, 2017, no. 3, pp. 8–12. (In Russ.).
4. Gulyaev A. P. *Metallovedenie* [Metal science]. Moscow: Metallurgiya, 1986, pp. 237–243. (In Russ.).
5. Odesskij P.D., Smirnov L.A. Application of vanadium and niobium in microalloyed steels for metal structures. *Stal'*, 2005, no. 6, pp. 116–122. (In Russ.).
6. Gol'dshtejn M.I., Farber V.M. *Dispersionnoe uprochnenie stali* [Dispersion strengthening of steel]. Moscow: Metallurgiya, 1979, pp. 208–215. (In Russ.).
7. Matrosov M.Yu., Talanov O.P., Lyasoczkiy I.V., D'yakonov D.L. Influence of thermal treatment on mechanical properties and structure of high-strength pipe steels having ferrite-bainite structure. *Metallurg*, 2011, no. 7, pp. 54–58. (In Russ.).
8. Inoue K., Ishikawa N., Ohnuma I., Ohtani H., Ishida K. Calculation of phase equilibria between austenite and (Nb, Ti, V) (C,N) in microalloyed steels. *ISIJ International*, 2001, vol. 41, no. 2, pp. 175–182.
9. De Ardo J. Fundamental metallurgy of niobium in steel. *Proceedings of the International Symposium Niobium 2001 held in Orlando, Florida, USA. December 2–5, 2001*, pp. 571–586.
10. Karjalainen L.P., Peura P., Porter D.A. Effects of strain rate changes and strain path on flow stress and recrystallisation kinetics in a Nb bearing microalloyed steels. *Thermomechanical Processings of Steels. Church Hous Conference (London, UK, 24–26 May, 2000)*, vol. 1, pp. 309–321.
11. Wang J., Atrons A. Microstructure and grain boundary microanalysis of X70 pipeline steel. *Journal of materials science*, 2003, vol. 38, pp. 323–330.
12. Hulka K. High strength large diameter pipe plate from standard production to X80/X100. *Niobium information*, 1997, no. 13, pp. 1–4.
13. Nastich S.Yu., Shul'ga E.V., Lyasotskiy I.V. Isolation of excessive carbon-nitride phases in coiled and sheet products made of microalloyed steel at different cooling variants. *Stal'*, 2011, no. 12, pp. 48–54. (In Russ.).
14. Panfilova L.M. [Structural high strength steels of new generation with vanadium]. *Ispol'zovanie vanadiya v stali: sb. tr. seminara Vanitec 28–29 sentyabrya 2002, Moskva* [The use of vanadium in steel: a collection of proceedings of the Vanitec workshop September 28–29, 2002, Moscow]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002, pp. 89–109. (In Russ.).
15. Morozov Yu.D., Nastich S.Yu., Matrosov M.Yu., Chevskaya O.N. Provision of increased complex of properties of rolling products for big diameter pipes based on forming of ferrite-bainite steel microstructure. *Metallurg*, 2008, no. 1, pp. 41–46. (In Russ.).
16. E'lliot D.F., Glejzer M., Ramakrishna V. *Termoximiya staleplavil'ny'x processov* [Thermal chemistry of steel-making processes]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 68 p. (In Russ.).
17. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya ximiya vy'sokotemperaturny'x processov* [Physical chemistry of high temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985, pp. 205–210. (In Russ.).
18. Axmetov A.B., Shveczov A.N., Kusainova G.D., Omarov M.X., Dobromilov A.A., Vertunczov K.Yu., Savrasov A.I. Experience of obtaining of fine-grained structure of two-phased steel by vanadium and niobium alloying. *Stal'*, 2016, no. 1, pp. 22–24. (In Russ.).
19. Axmetov A., Basin V., Rau A., Yablonskiy V. Technology of steel smelting for pipes of oil and gas application. *Promy'shlennost' Kazaxstana*, 2016, no. 5 (98), pp. 22–25.
20. Axmetov A.B., Shveczov A.N., Ogurczov E.A. etc. *Sposob vy'plavki i legirovaniya nizkolegированной trubnoj stali X80* [A method of smelting and alloying of low-alloyed pipe steel X80]. Patent Republic of Kazakhstan no. 28458. IPC C 21 C 7/00. *Byulletin' izobretenij*, 2014, no. 5. (In Russ.).