

На правах рукописи



Усков Дмитрий Петрович

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ
ОБСАДНЫХ ТРУБ В ХЛАДОСТОЙКОМ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКОМ
ИСПОЛНЕНИЯХ

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск - 2024

Работа выполнена в АО «Русский научно-исследовательский институт трубной промышленности»

Научный руководитель - Пышминцев Игорь Юрьевич, доктор технических наук, доцент, генеральный директор АО «РусНИТИ».

Официальные оппоненты:

Швейкин Владимир Павлович, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук, директор, главный научный сотрудник лаборатории системного моделирования (г. Екатеринбург).

Мазничевский Александр Николаевич, кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория специальной металлургии», технический директор (г. Челябинск).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВолГТУ), г. Волгоград.

Защита состоится «24» апреля 2024 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по адресу 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, д.76, ауд. 1001 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/uskov-dmitriy-petrovich-0>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), Ученый совет. Тел. (351) 267-91-13, e-mail: dmitriy.uskov@tmk-group.com.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Шабурова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с истощением традиционных месторождений, открытых в 60-70-х годах XX века, развиваются масштабные проекты по освоению запасов нефти и газа с осложненными условиями добычи, что требует повышения эксплуатационных свойств скважинного оборудования и колонн обсадных и насосно-компрессорных труб. Кроме этого весьма перспективными представляются месторождения с так называемыми «кислыми» средами, то есть содержащими в значительных количествах сероводород и углекислый газ наряду с другими компонентами.

Это предъявляет дополнительные требования к комплексу свойств стали для труб: наряду с высокой прочностью и пластичностью материал должен обладать повышенными характеристиками хладостойкости при температуре минус 60°C и стойкостью к сульфидному коррозионному растрескиванию.

Обсадные трубы применяются для надежного крепления нефтяных и газовых скважин при их строительстве и эксплуатации. Они необходимы для предотвращения осыпания стенок скважины в процессе бурения в неустойчивых грунтах. Следует отметить, что новые месторождения имеют значительную глубину залегания запасов, что накладывает дополнительные условия по выбору прочностных характеристик для обсадных труб (предел текучести материала свыше 758 МПа).

Традиционно используемые среднеуглеродистые хромомолибденовые стали после термической обработки путем термоулучшения позволяют выполнить современные требования к обсадным трубам, но в условиях конкуренции встает вопрос об экономической целесообразности выбора химических составов сталей для решения конкретных задач. Помимо хрома и молибдена добавляют микролегирующие такие как ванадий и ниобий, что значительно улучшает эксплуатационные свойства труб.

Высокие прочностные характеристики, уровень ударной вязкости при отрицательных температурах и коррозионная стойкость в среде сероводорода зависят как от легирования стали, так и технологии производства. Таким образом, важно понимать, как ключевые свойства стали этого класса изменяются в зависимости от содержания молибдена и дополнительного легирования ниобием и ванадием, а также режимов термической обработки.

Текущее состояние вопроса по теме исследования.

Работы по изучению влияния химического состава на эксплуатационные свойства обсадных труб являются актуальными и значимыми в связи интенсивным развитием нефтедобывающей отрасли. Исследованиями в данном направлении занимались многие отечественные и зарубежные уче-

ные. В их работах были установлены основные зависимости влияния химического состава сталей на механические и коррозионные свойства труб с умеренным уровнем предела текучести.

Необходимо отметить, что ввиду большого разнообразия химических составов, особенностей технологии производства на данный момент определены не все основные решения по повышению хладостойкости и коррозионной стойкости металла обсадных труб.

Целью работы является разработка составов и режимов термической обработки высокопрочных обсадных труб стойких к хрупкому разрушению при отрицательных температурах и сульфидному растрескиванию под напряжением на основе изучения влияния легирующих элементов и режимов термической обработки хромомолибденовых сталей, микролегированных ванадием и ниобием, на особенности формирования микроструктуры, механических и коррозионных свойств.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследования**:

- определить связь микроструктуры среднеуглеродистых трубных сталей с комплексом эксплуатационных (хладостойкость и стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением) и механических свойств в зависимости от содержания в них легирующих элементов;
- разработать рациональные экономнолегированные химические составы стали для изготовления обсадных труб для хладостойкого и коррозионно-стойкого исполнений;
- оптимизировать режим термической обработки бесшовных труб, предназначенных для изготовления обсадных труб в хладостойком и коррозионно-стойком исполнениях.

Методология и методы исследования.

Методологической основой исследования послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области металловедения, термической и термомеханической обработки сплавов, основные положения теории структурных и фазовых превращений. Для достижения поставленной в работе цели были использованы просвечивающая и растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, а также методы определения механических свойств сталей.

Научная новизна работы:

- показано положительное влияние молибдена на стойкость высокопрочных трубных сталей к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением за счет повышения устойчивости переохлажденного аустенита с формированием преимущественно мартенситной структуры при закалке и замедления роста карбидов типа Me_3C при отпуске, что позволяет проводить его максимально близко к температуре A_{c1} с достижением заданной прочности при низкой плотности дислокаций, снижая чувствительность к водородному охрупчиванию;

- установлено необходимое количество молибдена для легирования трубных сталей с пределом текучести более 758 МПа в хладостойком до температур эксплуатации минус 60 °С исполнении (0,30÷0,35 мас.%) и в коррозионно-стойком исполнении с пороговым напряжением 85 % от минимально нормируемого предела текучести в водном растворе, насыщенном сероводородом, (0,70÷0,80 мас.%);

- определено влияние микролегирующих добавок на микроструктуру и свойства среднеуглеродистых хромомолибденовых сталей после улучшающей термообработки, при этом ниобий в количестве 0,02÷0,03 мас.% позволяет получить наследственное аустенитное зерно не более 12 мкм и повысить стойкость к разрушению как при пониженных температурах, так и в средах, насыщенных сероводородом, а ванадий в количестве 0,03÷0,05 мас.% способствует повышению прочности, но снижает ударную вязкость;

- показано, что требуемая стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением достигается в сталях, легированных 0,70÷0,80 мас.% молибдена, с 0,02÷0,04 мас.% ниобия и 0,03÷0,05 мас.% ванадия благодаря формированию после закалки с температур $A_{c3}+(50\div 60)$ °С и отпуска при температурах 680÷700 °С с продолжительностью не менее 1,5 часа мелкодисперсной однородной микроструктуры, обладающей минимальной плотностью дислокаций, с субмикронными частицами цементита, легированного молибденом и хромом, и наноразмерными специальными карбидами на основе ниобия и ванадия.

Практическая значимость работы.

На основании результатов исследования разработан химический состав стали и режим термической обработки, позволившие впервые в отечественной практике произвести бесшовные горячедеформированные трубы группы прочности С110 в коррозионно-стойком и группы прочности Q125 в хладостойком исполнениях, предназначенных для обустройства нефтяных скважин, работающих в средах, содержащих сероводород, и в условиях Крайнего Севера в соответствии с современными требованиями, обеспечив полное импортозамещение в данном сегменте.

Результаты работы использованы при разработке стандарта СТО ТМК 56601056-0022-2011(ред.3) «Трубы стальные бесшовные для нефтяной и газовой промышленности и общего назначения» (Унифицированные химические составы сталей). Данный стандарт устанавливает требования к химическому составу сталей для производства труб на предприятиях Группы ТМК.

Внедрение результатов работы позволило за период с 2018 по 2022 год выпустить более 20 тыс. т. обсадных труб в хладостойком исполнении и более 5 тыс. т. высокопрочных труб в коррозионно-стойком исполнении, что обеспечило суммарный экономический эффект свыше 325 млн руб.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования влияния системы легирования Cr-Mo-V-Nb на микроструктуру, механические свойства и, в частности, на хладостойкость сталей для высокопрочных обсадных труб;
- особенности влияния химического состава и режимов упрочняющей термообработки на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию хромомолибденовой микролегированной стали;
- закономерности влияния температуры аустенитизации, прокаливаемости стали и температуры отпуска мартенсита на стойкость металла обсадных труб в средах, насыщенных сероводородом;
- результаты опытно-промышленного опробования сталей для производства обсадных труб с пределом текучести свыше 758МПа в хладостойком исполнении и стойком к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащей среде.

Достоверность полученных в работе экспериментальных результатов обеспечена использованием современного оборудования и программного обеспечения. Она определяется применением взаимодополняющих методов исследования структуры, а также использованием результатов механических испытаний, проведенных в соответствии с ГОСТ, отраслевыми и международными стандартами. Достоверность проведенных исследований подтверждают положительные результаты их внедрения в производство бесшовных труб, предназначенных для обустройства обсадных колонн в условиях Крайнего Севера и на шельфовых месторождениях.

Личный вклад автора:

- выдвижение основных идей, их научное обоснование;
- личное участие в проведении экспериментов;
- непосредственное участие в анализе и интерпретации полученных результатов;
- инициирование и написание научных трудов по теме диссертации, выдвижении идей и выступление с докладами на научно-технических конференциях и семинарах.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международных научно-практических конференциях «ТРУБЫ-2014» и «ТРУБЫ-2016» (г. Челябинск), 12-й международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург 2017), IX конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий» (г. Москва 2018).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка использованных источников. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков, 42 таблицы, список использованных источников из 103 наименований и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении указана степень проработки и обозначена актуальность тематики исследования, сформулированы цель работы и задачи диссертационного исследования, приведены научная новизна работы и практическая значимость исследований.

В первой главе описаны основные понятия и теоретические аспекты хладостойкости и коррозионной стойкости трубных сталей. Рассмотрены методы определения порога хладостойкости и виды коррозионных разрушений. Подробно рассмотрен механизм сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением.

Определены основные факторы, влияющие на хладостойкость и коррозионную стойкость под напряжением сталей, используемых для производства обсадных труб. Показано влияние легирующих элементов на эксплуатационные свойства труб.

Проведен подробный анализ технических требований и опыта производства обсадных труб с нормируемым пределом текучести свыше 758 МПа в хладостойком и коррозионно-стойком исполнении всех основных производителей труб, в частности заводов Группы ТМК.

Во второй главе произведен выбор составов стали экспериментальной (лабораторной) и промышленной выплавки. Химические составы приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав исследованных сталей

| Обозначение сталей | Массовая доля элементов, мас. % | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|-------|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | C | Mn | Si | S | P | Cr | Mo | V | Nb | Al | Cu |
| Экспериментальные стали | | | | | | | | | | | |
| 26ХМ-1 | 0,25 | 0,55 | 0,22 | 0,002 | 0,0041 | 0,92 | 0,15 | 0,001 | 0,003 | 0,018 | 0,041 |
| 26ХМ-2 | 0,24 | 0,55 | 0,22 | 0,002 | 0,0043 | 0,91 | 0,32 | 0,001 | 0,003 | 0,019 | 0,056 |
| 26ХМ-3 | 0,24 | 0,56 | 0,23 | 0,002 | 0,0041 | 0,92 | 0,53 | 0,001 | 0,003 | 0,022 | 0,084 |
| 26ХМБ | 0,24 | 0,55 | 0,22 | 0,002 | 0,0052 | 0,92 | 0,33 | 0,003 | 0,033 | 0,023 | 0,065 |
| 26ХМФ | 0,23 | 0,56 | 0,22 | 0,002 | 0,0046 | 0,92 | 0,34 | 0,038 | 0,002 | 0,021 | 0,074 |
| 26ХМФБ | 0,23 | 0,55 | 0,22 | 0,002 | 0,0052 | 0,91 | 0,31 | 0,043 | 0,032 | 0,021 | 0,059 |
| Промышленные стали | | | | | | | | | | | |
| 26ХМФБ-1 | 0,24 | 0,52 | 0,25 | 0,002 | 0,0073 | 1,05 | 0,51 | 0,042 | 0,029 | 0,022 | 0,191 |
| 26ХМФБ-2 | 0,27 | 0,54 | 0,26 | 0,003 | 0,0052 | 0,50 | 0,70 | 0,097 | 0,036 | 0,023 | 0,092 |

Выплавку экспериментальных сталей в лабораторных условиях производили в вакуумной индукционной печи марки VSG-30A емкостью тигля 50 кг. Образцы для исследования промышленных сталей марок 26ХМФБ-1 и 26ХМФБ-2 изготавливали из непрерывнолитой заготовки и труб.

Исследование структуры проводили на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT с применением современного программного комплекса IA-Structure, растровых электронных микроскопах JEOL JSM-6490 и Tescan Mira3 с использованием приставки EBSD HKL Inca с системой анализа Oxford Instruments и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX. Рентгеноструктурный метод реализован на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Плотность дислокаций определялась расчётным путем по уширению рентгеновской линии (220) α -фазы.

Исследование кинетики образования и распада аустенита проводили дилатометрическим методом на установке «Gleeble-3800», которая позволяет изучать фазовые превращения в металле при непрерывном нагреве и охлаждении и оснащена современным цифровым интерфейсом по передаче и обработке данных при помощи аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

Механические испытания на статическое растяжение проводили по ГОСТ 1497 при комнатной температуре на машине MTS Insight 100SL. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре МК 30. На башенном копре INSTRON CEAST 9350 определяли составляющие ударной вязкости.

Испытания на стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением проводили при пороговом напряжении от 550 до 750 МПа по методу А стандарта NACE TM0177. Испытания SSC с определением критического коэффициента интенсивности напряжений K_{ISSC} проводили методом «D» путем нагружения двухконсольной балки по стандарту NACE TM 0177.

В третьей главе проведена оценка влияния легирования на свойства высокопрочных сталей в хладостойком исполнении. А именно, рассмотрено изменение содержания молибдена от 0,15 до 0,53 мас.% на структуру и свойства хромомолибденовых сталей, а также в базовой стали, содержащей 0,25 мас.% С и 0,35 мас.% Мо, роль микролегирующих добавок ванадия и ниобия (таблица 1).

С увеличением содержания в сталях молибдена с 0,15 до 0,53 мас.% устойчивость переохлажденного аустенита закономерно возрастает. В области диффузионного превращения такой эффект сопровождается заметным уменьшением скорости охлаждения (V_{ϕ}), исключая образование феррита. Замедление бейнитного превращения приводит к снижению критической скорости закалки $V_{кр}$ с 155 до 100 град/с. При этом температура минимальной устойчивости переохлажденного аустенита в бейнитной области не изменяется, а верхняя граница этой области несколько снижается. Что касается мартенситной точки M_H , то ее положение слабо зависит от содержания молибдена в исследуемых пределах $M_H=(380 \div 370) ^\circ\text{C}$.

Молибден оказал заметное влияние на формирование зерна аустенита при нагреве на 910 °С. В сталях марок 26ХМ-1 и 26ХМ-2, содержащих 0,15 и 0,32 мас.% Мо, при таком нагреве формируется относительно мелкое зерно, средний размер которого равен 25 и 20 мкм, соответственно (таблица 2). Более мелкое зерно аустенита (средний размер 18 мкм) образуется в стали марки 26ХМ-3 с 0,53 мас.% Мо.

Таблица 2 - Прокаливаемость и размер аустенитного зерна

| Показатель | | 26ХМ-1 | 26ХМ-2 | 26ХМ-3 | 26ХМБ | 26ХМФ | 26ХМФБ |
|---------------------------------|----------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| Глубина прокаливаемости при, мм | 90% мартенсита | 5,2 | 6,4 | 11,2 | 10,0 | 11,1 | 10,8 |
| | 50% мартенсита | 6,0 | 9,6 | 16,8 | 20,0 | 20,6 | 19,1 |
| Размер аустенитного зерна, мкм | | 25 | 20 | 18 | 12 | 21 | 12 |

Дополнительное легирование стали, содержащей 0,32 мас.% Мо, ванадием в количестве 0,04 мас.% не привело к существенному изменению размера аустенитного зерна при нагреве на 910 °С. Уменьшение среднего размера зерна аустенита до 12 мкм наблюдалось в сталях марок 26ХМБ и 26ХМФБ, содержащих 0,03 мас.% ниобия.

Повышение устойчивости переохлажденного аустенита при увеличении содержания молибдена от 0,15 до 0,53 мас.% сопровождается ростом прокаливаемости, оцениваемой по глубине закаленного слоя (таблица 2). Увеличение прокаливаемости происходит и в тех случаях, когда сталь дополнительно легирована ниобием и ванадием.

При отпуске 600°С изменение прочностных свойств в зависимости от легирования коррелирует с изменением плотности дислокаций. Наименьший уровень предела текучести и предела прочности имеет сталь марки 26ХМ-1 с 0,15 мас.% Мо (рисунок 1). С увеличением содержания молибдена до 0,32 мас.%, и тем более до 0,53 мас.%, прочностные характеристики заметно возрастают. Для стали с 0,32 мас.% Мо дополнительный прирост прочности обеспечивает легирование сильными карбидообразующими элементами, причем ванадий в большей мере повышает пределы текучести и прочности, чем ниобий. Наиболее высокий уровень прочностных свойств характерен для стали марки 26ХМФБ, комплексно легированной ниобием и ванадием.

При отпуске 600 °С стали марок 26ХМБ, 26ХМФ и 26ХМФБ по сравнению со сталью марки 26ХМ-2 имели несколько меньший уровень ударной вязкости при комнатной температуре, который почти не зависел от особенностей их легирования. Характер изменения ударной вязкости указанных сталей при отрицательных температурах испытания был различным. Ударная вязкость в стали марки 26ХМБ в интервале от плюс 20 до минус 60 °С не претерпевала существенных изменений и заметно снижалась при минус 80 °С. Легирование ванадием привело к смещению интервала вязкохрупкого

перехода к более высоким температурам. Заметное снижение ударной вязкости сталей марок 26ХМФ и 26ХМФБ имело место уже при минус 20 ÷ минус 40 °С. Если у стали марки 26ХМБ температура вязкохрупкого перехода T_{50} равнялась минус 75 °С, то у сталей марок 26ХМФ и 26ХМФБ – минус 35 °С. Обобщенные результаты прочностных и вязкопластичных свойств опытных сталей после часового отпуска при температурах 600 и 660°С приведены в таблице 3.

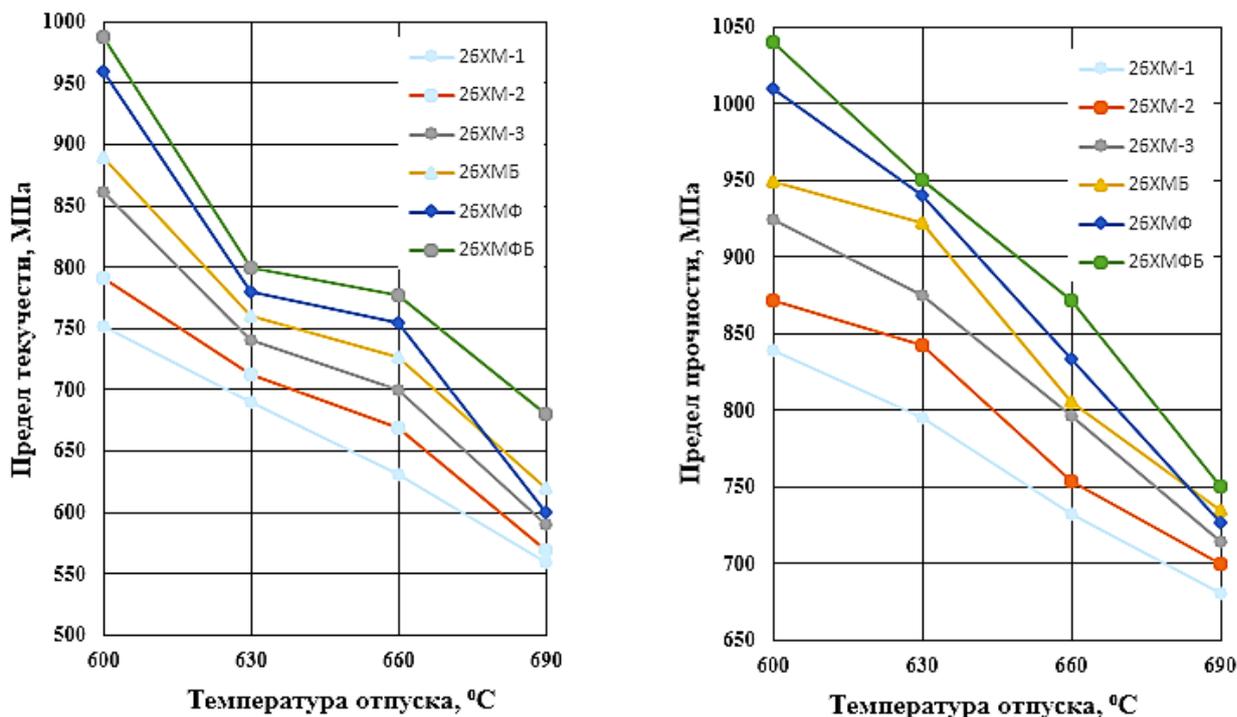


Рисунок 1 – Зависимость прочностных характеристик стали марок 26ХМ-1(1), 26ХМ-2 (2), 26ХМ-3 (3), 26ХМБ (4), 26ХМФ (5) и 26ХМФБ (6) от температуры одночасового отпуска

В случае испытаний при комнатной температуре уровень ударной вязкости после всех исследованных режимов термической обработки увеличивался с повышением содержания молибдена. Исключение составляет сталь марки 25ХМФ, легированная ванадием, уровень ударной вязкости которой оказался самым низким.

С повышением температуры отпуска от 600 °С до 660 °С ударная вязкость сталей, легированных ниобием и ванадием, увеличивается как при комнатной температуре, так и при отрицательных температурах испытания. При температуре испытаний минус 20 ÷ минус 80 °С наибольшую ударную вязкость имеет сталь марки 26ХМБ. Если после отпуска 600 °С серийные кривые КСV стали марок 26ХМФ и 26ХМФБ практически совпадали, то после отпуска при 660 °С ударная вязкость при отрицательных температурах

испытания у стали с ванадием оказалась несколько выше, чем у стали комплексно легированной ванадием и ниобием.

Таблица 3 - Механические свойства опытных сталей после отпуска в течении одного часа при температурах 600 и 660 °С

| Марка стали | Предел текучести, МПа | Временное сопротивление, МПа | Относительное удлинение, % | Относительное сужение, % | Ударная вязкость по Шарпи при температуре испытаний, Дж/см ² | | Температура хладостойкости, °С |
|----------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------|
| | | | | | +20°С | -60°С | |
| Температура отпуска 600 °С | | | | | | | |
| 26ХМ-1 | 752 | 839 | 20 | 72 | 238 | 212 | <80 |
| 26ХМ-2 | 791 | 872 | 17 | 73 | 256 | 219 | <80 |
| 26ХМ-3 | 861 | 924 | 16 | 72 | 230 | 207 | -80 |
| 26ХМБ | 890 | 949 | 19 | 71 | 195 | 192 | -75 |
| 26ХМФ | 960 | 1030 | 15 | 69 | 163 | 55 | -35 |
| 26ХМФБ | 988 | 1040 | 16 | 71 | 169 | 48 | -35 |
| Температура отпуска 660 °С | | | | | | | |
| 26ХМ-1 | 631 | 732 | 22 | 74 | 274 | 248 | <80 |
| 26ХМ-2 | 649 | 754 | 24 | 74 | 285 | 260 | <80 |
| 26ХМ-3 | 700 | 797 | 23 | 73 | 329 | 263 | <80 |
| 26ХМБ | 726 | 805 | 21 | 74 | 271 | 251 | <80 |
| 26ХМФ | 755 | 833 | 22 | 73 | 229 | 218 | -75 |
| 26ХМФБ | 797 | 854 | 20 | 73 | 235 | 159 | -70 |

Таким образом, легирование стали сильными карбидообразующими элементами, повышая прочность, увеличивает и склонность к хрупким разрушениям, причем ванадий оказывает более существенное влияние, чем ниобий.

О хладостойкости сталей, применяемых для изготовления обсадных труб, судят по величине ударной вязкости КСV при -60 °С. Согласно требованиям ТУ 14-3Р-82-2014 хладостойкие трубы высоких групп прочности (Р110 и Q125) должны иметь ударную вязкость КСV, определенную на продольных образцах при -60 °С, не менее 70 Дж/см². Судя по полученным данным, все исследованные стали удовлетворяют этим требованиям, как после отпуска при 600 °С и тем более при 660 °С. Исключение составляют стали марок 26ХМФ и 26ХМФБ, имеющие после отпуска при 600 °С низкие значения ударной вязкости при температуре испытаний -60 °С.

Представлял интерес выяснить, как стали, имеющие различную склонность к хрупким разрушениям, поведут себя в условиях действия напряжений и агрессивной среды. Испытания, проведенные при напряжении 600 МПа, свидетельствуют, что легирование молибденом от 0,15 до 0,53 мас.% сопровождается не только ростом прочностных свойств, но и снижением времени до разрушения (рисунок 2). Наименьшее сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением было характерно для

сталей, легированных ниобием и ванадием, имеющих как высокие прочностные свойства, так и пониженное сопротивление хрупким разрушениям.

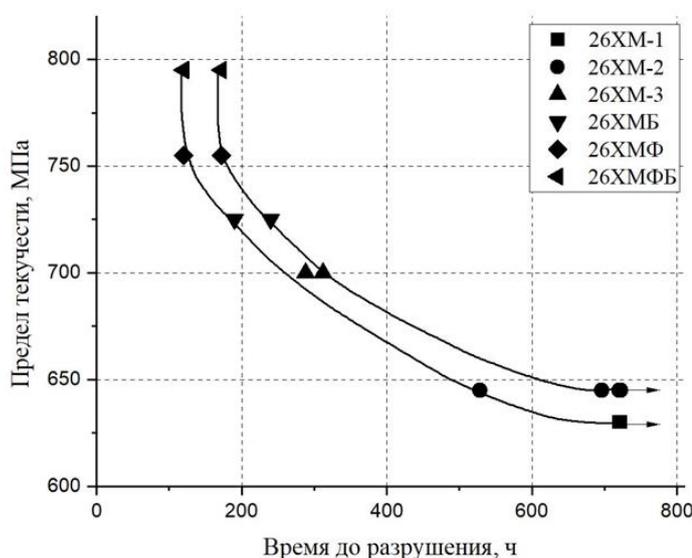


Рисунок 2 – Зависимость времени до разрушения образцов от предела текучести при напряжении на 600 МПа

Из приведенных данных видно, что на исследуемых сталях с пределом текучести более 758 МПа не достигается требуемая коррозионная стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением в 720 часов. Для достижения этих целей необходимо пересмотреть степень легирования сталей в сторону увеличения содержания молибдена и ванадия, о чем подробно изложено в главе 4.

В четвертой главе проведен сравнительный анализ структуры и свойств традиционно используемой стали марки 26ХМФБ-1 и выбранный на основе патентного поиска и опыта работы с коррозионно-стойкими сталями в среде сероводорода сталью марки 26ХМФБА-2. Следует отметить, что сталь марки 26ХМФБ-1 не использовалась для производства труб, стойких к сульфидному растрескиванию под напряжением, с минимальным пределом текучести свыше 758 МПа. Химический состав, исследуемых сталей приведен в таблице 2.

Для определения структурных состояний исследованных сталей в зависимости от скорости охлаждения были построены термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита (рисунок 3). Как видно из диаграмм, ключевым отличием сталей является более узкая область существования бейнита в стали марки 26ХМФБ-2, что предполагает образование большего количества мартенсита при закалке и более дисперсных, преимущественно глобулярных карбидов при отпуске стали.

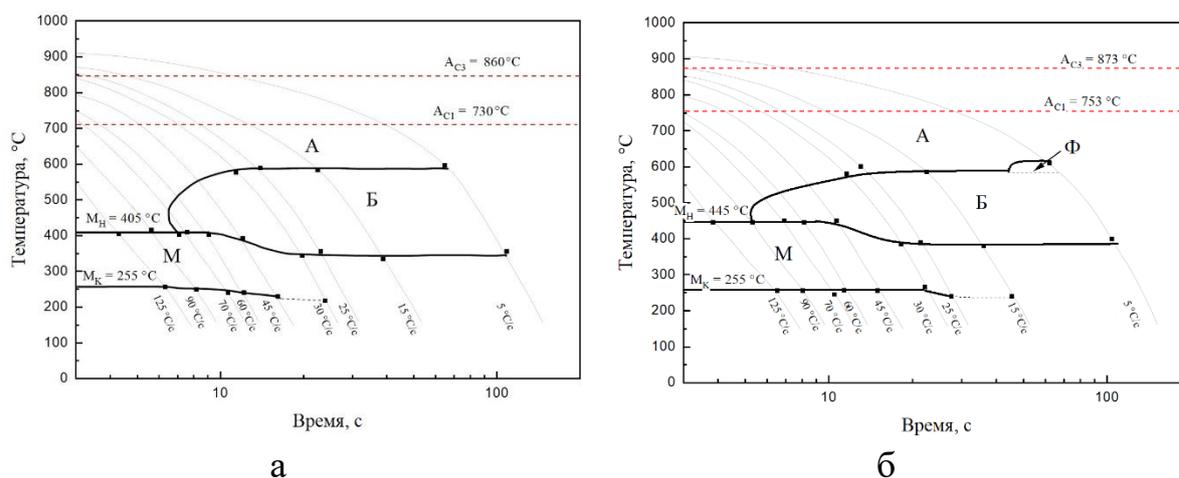


Рисунок 3 – Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита: а – 26ХМФБ-1; б – 26ХМФБ-2

Исследование влияния химического состава на механические и коррозионные свойства сталей проводили на образцах, подвергнутых закалке и высокому отпуску при 680, 700 и 720 °С с выдержкой 60 минут и охлаждением на воздухе.

При температурах отпуска 680÷720°С в сталях формируется дисперсный сорбит отпуска со средним размером субзерен 3÷5 мкм, который преимущественно сохраняет реечное строение. Исследование методом EBSD показало, что в обоих сталях формируется субзерна как результат трансформации дислокационной структуры, образовавшейся при закалке. Повышение температуры отпуска ведет к снижению доли малоугловых границ (МУГ), сохраняя при этом морфологию и эквивалентный средний размер структурных элементов (рисунок 4), что указывает на глубокое прохождение процессов полигонизации. Процессы первичной рекристаллизации не наблюдаются. Снижение доли МУГ указывает на укрупнение субзерен и, как следствие, на сокращение протяженности субграниц.

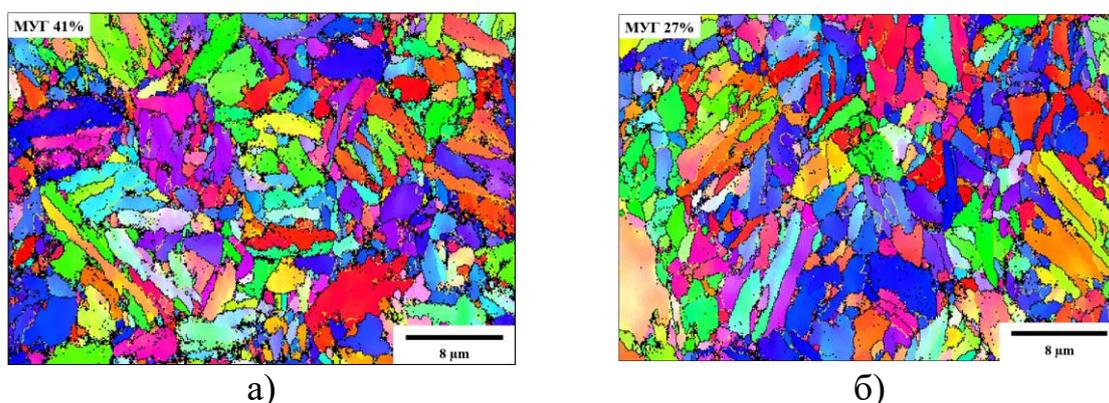


Рисунок 4 – Карты распределения по углам разориентировки границ структурных элементов для стали марки 26ХМФБ-2 после отпуска при 680°С (а) и 720°С (б)

В структуре образцов, подвергнутых высокому отпуску, присутствуют частицы цементита, легированного молибденом, хромом и марганцем, а также многокомпонентного карбида MeC. Цементитные частицы имеют размер $200 \div 300$ нм. Местами их предпочтительного выделения являются границы бывших реек, пакетов и зерен исходного аустенита (рисунок 5). На границах реек, как правило, частицы цементита мельче, чем на границах пакетов и зерен. С повышением температуры отпуска от 680 до 720°C происходит коагуляция цементитных частиц. Предполагается, что образованию крупных карбидов способствует ускоренная зернограницная диффузия.

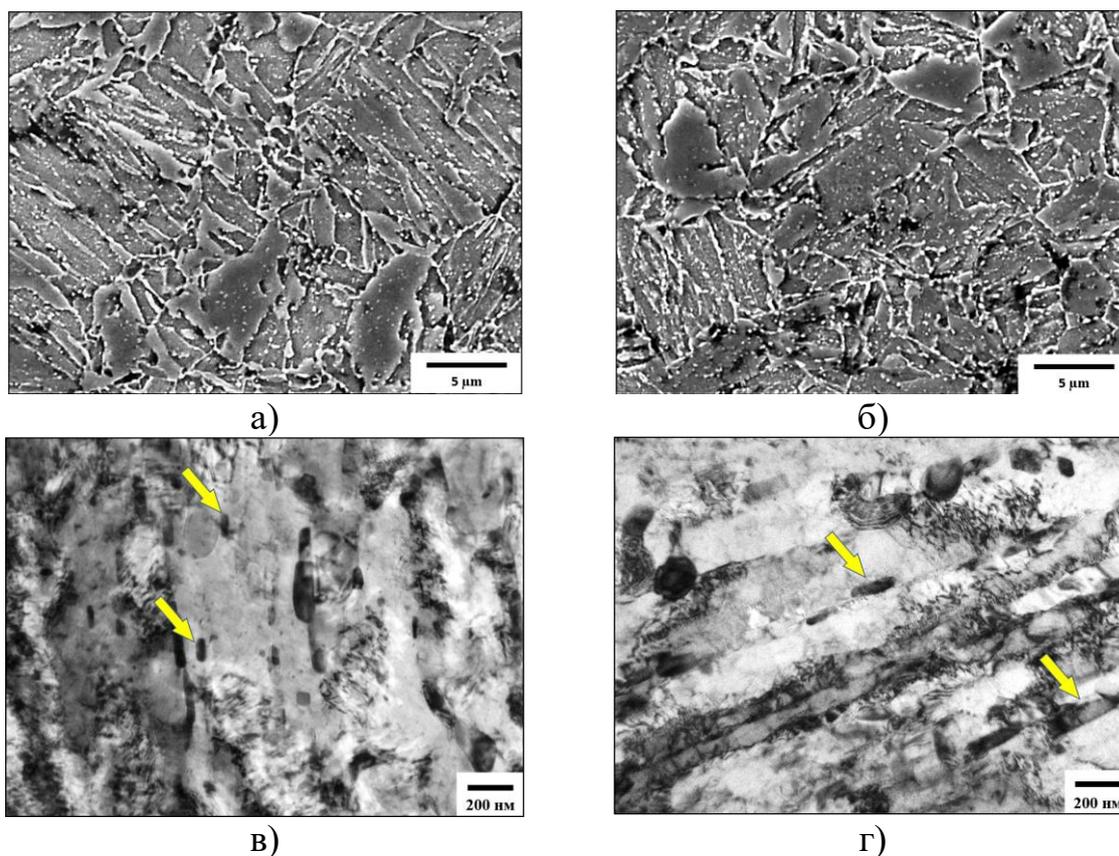


Рисунок 5 – Частицы легированного карбида железа в стали марки 26ХМФБА-2 после отпуска при 680°C (а, в) и 720°C (б, г)

Многокомпонентный карбид MeC образуется при отпуске после выделения цементита. Он содержит V, Mo и Nb, которые имеют малую диффузионную подвижность и контролируют процессы зарождения и роста. Однако при температуре аустенитизации 910°C , вероятно не происходит полного растворения карбидов, на что указывают обнаруженные методом ПЭМ частицы карбидов типа (Nb, V, Mo) C размером $40 \div 60$ нм в закаленных образцах. Выделение карбидов этого типа происходит в основном на дислокациях, границах реек, а также бывших границах зерен аустенита. Его частицы при повышении температуры отпуска от 680 до 720°C укрупняются

незначительно. Даже после отпуска при 720 °С их размеры не превышают 50÷70 нм, в то время как размер цементитных частиц составляет более 200 нм (рисунок 5).

Таким образом, из приведенных данных следует, что в исследованной хромомолибденовой стали с мартенситной микроструктурой после закалки при высоком отпуске формируются сорбит отпуска с преимущественно речной морфологией структурных элементов матрицы.

После отпуска при 680 °С прочностные свойства сталей существенно различались (рисунок б). Наименьший уровень предела текучести и предела прочности имеет сталь марки 26ХМФБ-1. Повышение температуры отпуска от 680 до 720 °С вне зависимости от химического состава сопровождается закономерным снижением показателей прочности $\sigma_{0,6}$ (условный предел текучести при остаточной деформации 0,6%) и σ_B . Для отпущенных сталей характерны высокие отношения $\sigma_{0,6}/\sigma_B$, эта характеристика с повышением температуры отпуска мало изменяется. Пластичность, относительное удлинение и относительное сужение с повышением температуры отпуска несколько возрастают.

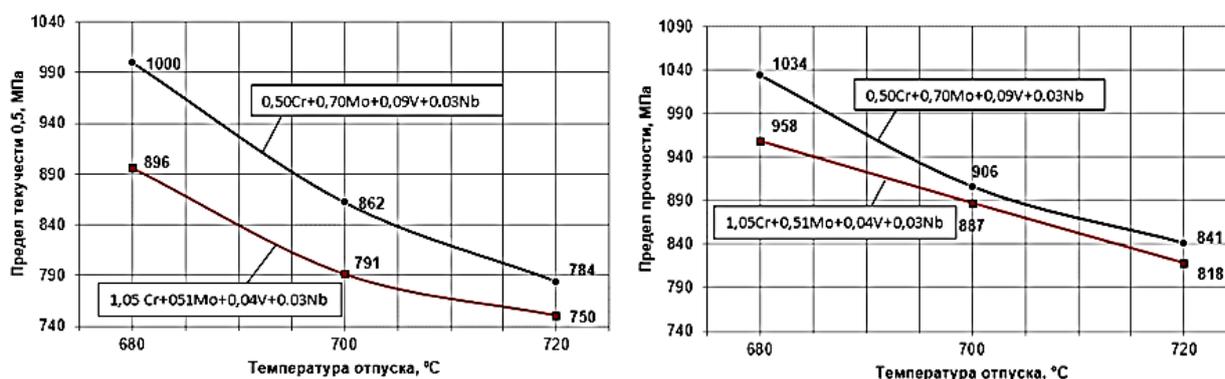


Рисунок б – Зависимость прочностных характеристик стали марок 26ХМФБ-1 и 26ХМФБ-2 от температуры отпуска

Исследуемые стали в высокоотпущенном состоянии в случае испытаний при комнатной температуре имеют высокий уровень ударной вязкости. С повышением температуры отпуска от 680 до 720 °С ударная вязкость возрастает, при чем во всех случаях у стали марки 26ХМФБ-2 она была несколько ниже, чем у стали марки 26ХМФБ-1. Температура вязкого-хрупкого перехода T_{50} для обеих марок стали, при всех температурах отпуска в интервале 680÷720°С, лежит ниже минус 80 °С. Исключение составляет сталь 26ХМФБ-2, отпущенная при 680 °С, у которой температура вязко-хрупкого перехода T_{50} равна минус 65 °С.

Результаты испытания на СРН показали, что сталь марки 26ХМФБ-1 при температуре отпуска 680 °С имеет очень низкое сопротивление разрушению. Повышение температуры отпуска до 700 °С не увеличивает время

до разрушения и лишь после 720 °С заметно наблюдается повышение времени до разрушения при нагрузке 600 МПа. Аналогичная картина наблюдается и для стали марки 26ХМФБ-2, но увеличение стойкости уже заметно на образцах после отпуска при 700 °С.

Если в стали марки 26ХМФБ-1 заметное сопротивление хрупкому разрушению реализуется при 80 % от предела текучести σ_T для группы прочности С110 по API spec 5СТ, то в стали марки 26ХМФБ-2 получаем этот же эффект при нагрузке 90 % от предела текучести σ_T . При этом важно отметить, что согласно требованиям стандарта сталь должна обладать высокой стойкостью при нагрузке не менее 85 % от предела текучести σ_T .

Полученные результаты однозначно указывают, что для опытного опробования необходимо использовать сталь марки 26ХМФБ-2. Следует так же провести исследования по влиянию температуры аустенитизации и степени деформации на механические свойства и коррозионную стойкость данной стали.

Важным при проведении улучшающей термообработки является выбор температуры аустенитизации. Нагрев образцов из стали марки 26ХМФБ-2 с 30 минутной выдержкой проводили до температур 910, 950, 1000, 1050 и 1100 °С. Размер зерна определяли на образцах, охлажденных в воде. Результаты статистической обработки данных и структуры представлены в таблице 4. Из полученных данных следует, что в интервале температур 910÷1000 °С размер зерна изменяется незначительно. Заметный рост зерна наблюдается после нагрева 1050 °С. Максимальный размер зерна характерен для температуры аустенитизации 1100 °С.

Таблица 4 – Результаты статистического анализа размеров аустенитного зерна исследуемой стали после нагрева на 910÷1100 °С с выдержкой 30 минут и охлаждением в воде

| Температура нагрева под закалку, °С | Минимальный размер, мкм | Максимальный размер, мкм | Средний размер, мкм |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| 910 | 2,2 | 23,0 | 9,4 |
| 950 | 2,3 | 31,2 | 11,3 |
| 1000 | 2,7 | 33,2 | 13,5 |
| 1050 | 3,1 | 52,4 | 17,3 |
| 1100 | 31,5 | 390,0 | 165,5 |

Исходя из литературных данных с целью обеспечения наиболее высокой стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением образцы для определения механических свойств подвергали отпуску при температуре 720 °С. Из данных, приведенных в таблице 5, можно видеть, что предел текучести и предел прочности отпущенных образцов сложным образом зависят от температуры аустенитизации.

Повышение температуры аустенитизации от 1000 до 1100 °С сопровождается ростом прочностных характеристик, несмотря на увеличение размеров аустенитного зерна, а, следовательно, и более крупных пакетов и реек мартенсита и бейнита. Наблюдаемое увеличение прочности следует связывать с более высокой склонностью к дисперсионному твердению при отпуске. Несмотря на указанные изменения предела текучести и прочности, соотношение этих характеристик оказались мало зависимыми от температуры аустенитизации.

Таблица 5 – Механические характеристики исследуемой стали после аустенитизации в интервале температур 910÷1100 °С и высокого отпуска 720°С

| Механические свойства | | Температура аустенитизации, °С | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------|------|------|------|------|
| | | 910 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 |
| Предел текучести($\sigma_{0,7}$), МПа | | 777 | 757 | 749 | 762 | 795 |
| Временное сопротивление, МПа | | 841 | 812 | 810 | 843 | 879 |
| Соотношение $\sigma_{0,7}/\sigma_B$ | | 0,92 | 0,93 | 0,92 | 0,90 | 0,90 |
| Высота зуба текучести, МПа | | 43 | 12 | 12 | 6 | 0 |
| Относительное удлинение, % | | 20 | 21 | 19 | 20 | 19 |
| Относительное сужение, % | | 70 | 71 | 70 | 69 | 71 |
| Ударная вязкость по Шарпи при температуре испытаний, Дж/см ² | 0 °С | 252 | 262 | 284 | 285 | 162 |
| | -60 °С | 197 | 193 | 230 | 226 | 58 |

Судя по полученным данным, такие характеристики пластичности отпущенных образцов, как относительное удлинение и сужение практически не зависят от температуры аустенитизации.

Испытание на ударную вязкость проводили согласно API Spec 5CT при температурах 0 и минус 60 °С. Снижение температуры испытания сопровождается закономерным снижением ударной вязкости. При обоих исследованных температурах испытания (0; минус 60 °С) наблюдается одинаковых характер зависимости KCV от температуры аустенитизации. Наименьшие значения KCV⁰ и KCV⁻⁶⁰ характерны для образцов, закаленных от 910 °С и тем более от 1100 °С, имеющие наибольшие прочностные характеристики. Вне зависимости от режимов испытаний и предварительной обработки образцы при динамическом нагружении разрушились вязко со значительной утяжкой.

Испытания на сопротивление к сульфидному растрескиванию проводили под приложенным напряжением 650 МПа. Установлено, что время до разрушения образцов, отпущенных при 720 °С, в существенной мере зависит от температуры аустенитизации. Наибольшее время до разрушения обеспечивает температура аустенитизации 910 °С, которой соответствует в высокоотпущенном состоянии высокие значения пределов текучести и прочности. Значительное время до разрушения позволяет получить аустенитизация при 950 и 1000 °С. Минимальное время до разрушения, то есть

малое сопротивление к СРН, наблюдается в случае аустенитизации 1100 °С (рисунок 7). Аналогичные результаты были получены при проведении испытаний по методу D, наиболее высокие коэффициенты интенсивности напряжений (K_{ISSC}) наблюдаются в случае аустенитизации от 910÷1000 °С, а наименьший - после нагрева 1100 °С.

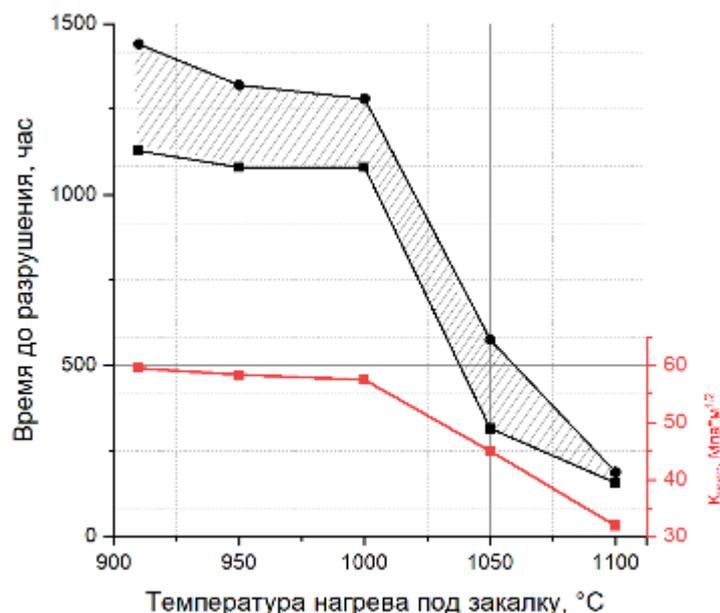


Рисунок 7 – Зависимость времени разрушения образцов из стали марки 26ХМФБ-2 от температуры нагрева под закалку, напряжение 650 МПа

Пятая глава посвящена проведению опытно-промышленного опробования производства продукции из стали марок 26ХМФБ и 26ХМФБ-2, выбранных в ходе исследования.

Использование стали марки 26ХМФБ позволило успешно выполнить заказ на поставку обсадных труб размером $\text{Ø}244,48 \times 13,84$ мм группы прочности Q125 (минимальный предел текучести 865 МПа) в хладостойком исполнении по стандарту API 5CT для обустройства месторождения на арктическом шельфе. При этом сравнительный расчет плановой себестоимости производства единицы продукции показал, что в результате замены серийной стали марки 25ХМ1ФБА на более рационально легированную сталь марки 26ХМФБ было достигнуто снижение себестоимости изготовления одной тонны трубной заготовки на 4976 руб/т (на 13,5 %).

Впервые в истории РФ были произведены обсадные трубы и муфт к ним в коррозионостойком исполнении в среде сероводорода с пределом текучести не менее 758 МПа из стали 26ХМФБ-2. Так, конечному потребителю было отгружены трубы $\text{Ø}244,48 \times 10,03$ мм, $\text{Ø}244,48 \times 11,05$ мм и муфтовые заготовки $\text{Ø}273 \times 30$ мм группы прочности P110 по ТС 1009-2018/ТС1187-2018 в объёме 1679 тн. производства АО «ВТЗ».

Заключение

1. Легирование молибденом, ванадием и ниобием позволяет получить стали для высокопрочных обсадных труб, стойких к хрупкому разрушению и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением, при условии комплексного учета основных факторов таких как температура аустенитизации, температура и продолжительность отпуска, дисперсность и однородность микроструктуры.
2. Показано, что увеличение содержания в хромомолибденовых сталях молибдена от 0,15 до 0,53 мас.% приводит к заметному росту прокаливаемости, пределов текучести и прочности, при этом сохраняется высокий уровень ударной вязкости при сниженных температурах вплоть до $-60 \div -80$ °С.
3. Легирование ниобием в высокоотпущенном состоянии стали с 0,32 мас.% молибдена способствует дополнительному повышению прочностных свойств до уровня, характерного для стали с 0,53 мас.% молибдена. При легировании ванадием стали, содержащей 0,32 мас.% молибдена, формируются более высокие прочностные характеристики, чем при легировании ниобием; однако такой эффект наблюдается лишь при отпуске $600 \div 660$ °С. Наибольшее упрочнение стали с 0,32 мас.% молибдена в высокоотпущенном состоянии обеспечивает комплексное легирование ниобием и ванадием.
4. При легировании сильными карбидообразующими элементами ударная вязкость высокоотпущенной стали с 0,32 мас.% Мо заметно изменяется. Присутствие в сталях ванадия приводит к существенному снижению ударной вязкости особенно в области отрицательных температур. По данным испытания при минус 60 °С легирование ванадием сопровождается снижением работы зарождения и в еще большей мере работы распространения трещины. Легирование ниобием влияет на ударную вязкость стали с 0,32 мас.% Мо в существенно меньшей мере, чем легирование ванадием.
5. Определено влияние температуры аустенитизации и отпуска на структуру и свойства, включая стойкость к растрескиванию в среде, насыщенной сероводородом, хромомолибденовой стали марки 26ХМФБ-2 с микролегирующими добавками ванадия и ниобия.
6. Определен целевой химический состав стали марки 26ХМФБ и режимы термообработки для получения металла труб с гарантированным уровнем предела текучести не ниже 862 МПа в хладостойком исполнении. Это позволило успешно выполнить экспортный заказ на поставку обсадных труб размером $\varnothing 244,48 \times 13,84$ мм группы прочности Q125 в хладостойком исполнении по стандарту API 5CT, PSL-3 для шельфа, а сравнительный расчет плановой себестоимости производства единицы продукции показал, что в результате замены серийной стали марки 25ХМ1ФБА на более рационально легированную сталь марки 26ХМФБ было достигнуто снижение себестоимости изготовления одной тонны трубной заготовки на 4976 руб/т (на

13,5 %). В период с 2018 по 2022 год было выпущено свыше 20 тыс. т. с экономическим эффектом более 200 млн руб.

7. Определен химический состав и режимы термической обработки стали для производства обсадных труб и муфт к ним в коррозионно-стойком исполнении с пределом текучести не менее 758 МПа. Впервые в истории РФ проведено успешное опытно-промышленное производство в рамках заказа компании «Газпромнефтьшельф» труб $\varnothing 244,48 \times 10,03$ мм, $\varnothing 244,48 \times 11,05$ мм и муфтовой заготовки $\varnothing 273 \times 30$ мм группы прочности Р110 по ТС 1009-2018/ТС1187-2018 в объёме 1679 т. из стали марки 26ХМФБ-2 производства АО «ВТЗ». Экономический эффект от реализации заказов данного вида продукции в объеме более 5 тыс. тонн составил более 125 млн руб.

Основные публикации по теме диссертационного исследования

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и международных баз данных:

1. Усков Д.П. Влияние легирования на свойства высокоотпущенных сталей, применяемых для производства обсадных труб в хладостойком исполнении / Д.П. Усков, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, М.А. Смирнов, Ю.Н. Гойхенберг, Е.А. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Вып. 17. – №2. С.41-46. **(ВАК)**.

2. Yu. Pyshmintsev, I. N. Veselov, A. N. Maltseva, D. P. Uskov/ Specific effects of microalloying elements on the development of the strength properties of low-alloyed chromium-molybdenum pipe steels // Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2018), AIP Conference Proceedings 2053, 030056 (2018) <https://doi.org/10.1063/1.5084417> **(Scopus)**

3. Пышминцев И.Ю. Структура и свойства трубных сталей нефтегазового сортамента, подвергаемых улучшению / И.Ю. Пышминцев, Д.П. Усков, А.Н. Мальцева, М.А. Смирнов, Ю.Н. Гойхенберг // *Металлург*. – 2019. – №1, С.37-44. **(ВАК)**.

4. Пумпянский Д.А. Структура и свойства стали для производства высокопрочных труб нефтегазового сортамента в сероводородостойком исполнении/ Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, Д.П. Усков, М.А. Смирнов, А.М. Арсенкин // *Металлург* - 2022. - №10, С.90-95. **(ВАК)**

5. Усков Д.П. Свойства высокопрочных комплексно-легированных сталей для обсадных труб в хладостойком и коррозионно-стойком исполнениях// *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. - 2023. - Т. 79 №10, С. 837-845. **(ВАК, категория К2)**

Публикации в других изданиях:

6. Веселов И.Н. Освоение производства в условиях ОАО «ВТЗ» обсадных труб высоких групп прочности в сероводородостойком исполнении / И.Н. Веселов, И.Ю. Пышминцев, Д.П. Усков, М.Ю. Чубуков // *Трубы-2014: Сборник докладов трудов XXI Международной научно-практической конференции*. – Челябинск: РосНИТИ. – 2014. – Ч.2. – С.200-202.

7. Битюков С.М. Освоение технологии производства обсадных труб группы прочности ТМК140DW ТМК150DW для строительства глубоких и сверхглубоких скважин / С.М. Битюков, Н.П. Ануфриев, К.А. Лаев, Д.П. Усков, И.В. Мякотина, М.Ю. Чубуков // Трубы-2014: Сборник докладов трудов XXI Международной научно-практической конференции. – Челябинск: РосНИТИ. – 2014. – Ч.2. – С.203-207.
8. Пышминцев И.Ю. Разработка рационального химического состава стали для производства обсадных труб группы прочности Q125 в хладостойком исполнении / И.Ю. Пышминцев, С.М. Битюков, Н.П. Ануфриев, К.А. Лаев, Д.П. Усков, И.В. Мякотина // Трубы-2016: Сборник докладов трудов XXI Международной научно-практической конференции. – Челябинск: РосНИТИ. – 2016. – Ч.2. – С.213-214.
9. Усков Д.П. Свойства хромомолибденовых сталей, применяемых для изготовления высокопрочных труб в хладостойком исполнении / Д.П. Усков, А.Н. Мальцева, М.А. Смирнов // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'17): Сборник трудов 12-й международной научно-технической конференции. – СПб: Изд. Политехнического университета. – 2017. – С. 585-586.
10. Мальцева А.Н. Свойства трубных сталей, применяемых для изготовления высокопрочных обсадных и насосно-компрессорных труб / А.Н. Мальцева, И.Ю. Пышминцев, Д.П. Усков, М.А. Смирнов, Н.П. Ануфриев, Е.А. Кочкина, Е.Ю. Михалкина // Перспективы развития металлургических технологий: Сборник тезисов IX конференции молодых специалистов. – Москва: ЦНИИчермет им. И.П. Бардина. – 2018. – С. 23-24.
11. Веселов И.Н. Особенности формирования карбидов в низколегированной хромомолибденовой стали в зависимости от содержания легирующих элементов / И.Н. Веселов, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, М.С. Хадыев, Е.К. Скобелина, Д.П. Усков // Трубы-2018: Сборник докладов трудов XXIII Международной научно-практической конференции. – Челябинск: РосНИТИ. – 2018. – Ч.2. – С.9-11.

Усков Дмитрий Петрович

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ
ОБСАДНЫХ ТРУБ В ХЛАДОСТОЙКОМ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКОМ
ИСПОЛНЕНИЯХ

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 08.02.2024 г. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,31. Уч.-изд. 1. Тираж 100 экз. Заказ 124.

Отпечатано в ООО «Полиграфист»
404111, г. Волжский, Волгоградской области, ул. Молодежная, 12А