

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Открытое акционерное общество «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности»

На правах рукописи



ЛАЕВ КОНСТАНТИН АНАТОЛЬЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ
ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО И СУПЕР
МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБ
НЕФТЕГАЗОВОГО СОРТАМЕНТА

Специальность: 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов
и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор технических наук,
Пышминцев Игорь Юрьевич

Челябинск – 2016

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Стали мартенситного класса на основе 13 % хрома, используемые в трубной промышленности	8
1.2 Коррозионная стойкость высокохромистых сталей.....	10
1.3 Среднеуглеродистые высокохромистые стали мартенситного класса.....	13
1.3.1 Влияние легирующих элементов на хладостойкость среднеуглеродистых высокохромистых сталей мартенситного класса.....	13
1.3.2 Карбиды, образуемые в высокохромистых сталях	14
1.4 Супермартенситные стали (малоуглеродистые стали класса «СУПЕР-ХРОМ»), применяемые в трубной промышленности	16
1.4.1 Влияние основных легирующих элементов на фазовый состав, структуру и свойства супермартенситных сталей	19
1.4.2 Дополнительное легирование низкоуглеродистых мартенситных сталей	23
1.4.3 Фазы, существующие в супермартенситных сталях.....	24
1.5 Термическая обработка сталей мартенситного класса на основе 13% хрома	26
1.6 Высокотемпературная термомеханическая обработка конструкционных сталей.....	27
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Материал исследования.....	37
2.2 Проведение обработок исследованных сталей.....	40
2.3 Методы исследования	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА.....	44

3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 20Х13	44
3.2 Влияние углерода и никеля на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей	51
3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ТИПА «СУПЕР-ХРОМ»	60
3.3.1 Влияние углерода, никеля и молибдена на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей	60
3.3.2 Влияние дополнительного легирования ванадием, титаном и ниобием на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей	70
3.3.3 Разработка экономнолегированных сталей типа «супер-хром»	74
3.4 Влияние легирования сталей на основе 13% хрома на коррозионные свойства	88
Выводы к главе 3	92
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ТИПА 13СН	93
4.1 УПРОЧНЕНИЕ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	93
4.2 Структура и свойства высокохромистых сталей после ВТМО	96
4.3 Влияние ВТМО на обратимую отпускную хрупкость стали 20Х13....	114
Выводы к главе 4	117
ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ	118
Выводы к главе 5	125
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ:	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А	141

Введение

Актуальность темы. В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост потребности мирового рынка в трубах для добычи нефти и газа из высокохромистых коррозионностойких сталей мартенситного класса типа «13Cr» и «супер-хром». Несмотря на то, что стоимость данного вида продукции значительно выше (не менее чем в 3...4 раза), чем на трубы из углеродистых, низколегированных и легированных сталей, уникальные свойства материала этих труб делают их незаменимыми при определённых условиях эксплуатации. В первую очередь это относится к месторождениям, работающим в прибрежной зоне и в открытом море, где возможно одновременное воздействие морской воды и углекислого газа. Применение в этих условиях труб из углеродистых и низколегированных марок сталей не является экономически выгодным по сравнению с нержавеющейми сталями из-за высоких эксплуатационных расходов, связанных с необходимостью коррозионной защиты, частых проверок и ранней замены разрушенных коррозией трубопроводов.

Несмотря на наличие большого объема данных о структуре и фазовом составе сталей мартенситного класса на базе 13% Cr, в литературе не достаточно обобщенных данных, позволяющих выбрать системы легирования и соответствующие режимы термической обработки для достижения заданного уровня прочности в комплексе с необходимым сопротивлением хрупкому разрушению при отрицательных температурах. Решение этих задач позволит освоить производство обсадных и насосно-компрессорных труб для различных условий эксплуатации.

Данное направление включено в «Программу научно-технического сотрудничества ПАО «Трубная металлургическая компания» и ПАО «Газпром» на 2015 – 2020 гг.

Цель работы:

- изучение влияния легирования и термической обработки на формирование структуры, фазовый состав, механические и коррозионные свойств высокохромистых сталей мартенситного класса;

- определение влияния режимов высокотемпературной термомеханической обработки на комплекс механических свойств высокохромистых сталей мартенситного класса в зависимости от химического состава;

- разработка составов и режимов термической обработки экономнолегированных сталей на основе 13Сг для производства обсадных труб и насосно-компрессорных труб в зависимости от условий эксплуатации.

Научная новизна работы. Установлены закономерности влияния легирования и термической обработки на структуру, фазовый состав, механические и коррозионные свойства высокохромистых сталей мартенситного и супер мартенситного классов («супер-хром»). Показано, что дополнительное легирование сталей типа «супер-хром» сильными карбидообразующими элементами в количестве до 0,05 % способствует значительному повышению прочностных свойств за счет вторичного твердения без отрицательного влияния на вязкопластические и коррозионные свойства.

Установлено влияние температур закалки из межкритического интервала температур (МКИ) и последующего отпуска на комплекс вязкопластических свойств сталей на основе 13 % хрома. Показано, что для значительного повышения ударной вязкости при термообработке сталей этого типа между обычной закалкой и отпуском следует проводить закалку из МКИ.

Установлено, что влияние высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) на ударную вязкость сталей мартенситного и супер мартенситного классов в закаленном и высокоотпущенном состоянии зависит от их склонности к интеркристаллитному разрушению. Если сталь в закаленном и высокоотпущенном состоянии претерпевает хотя бы частичное интеркристаллитное разрушение, то ВТМО, затрудняя его развитие, повышает ударную вязкость (20Х13). Когда разрушение происходит полностью транскристаллитным путем, благоприятное влияние ВТМО на ударную вязкость не реализуется (02Х13Н4М). Также установлено, что ВТМО ослабляет развитие обратной отпускной хрупкости высокохромистых сталей мартенситного класса.

Достоверность результатов, основных положений и выводов доказана большим объемом экспериментальных исследований, выполненных в обосновании основных теоретических положений, представленных в диссертации, с применением современных методик исследований микроструктуры и механических свойств сталей, положительным результатом промышленного опробования разработанных составов сталей и режимов термической обработки.

Практическая значимость работы. На основе полученных в ходе исследования результатов впервые в РФ организовано производство в промышленном масштабе обсадных и насосно-компрессорных труб из сталей типа 13Cr групп прочности от L80 до P110 (с минимальным пределом текучести 552 и 758 МПа соответственно) как в обычном, так и в хладостойком исполнении.

Рекомендован состав стали марки 15X13H2 и технология её термической обработки, что позволило выполнить заказ ПАО «Газпром» на изготовление опытно-промышленной партии насосно-компрессорных труб размером 114,30×6,88 мм группы прочности L80 тип 13Cr в хладостойком исполнении для эксплуатации в макроклиматических районах с умеренным и/или холодным климатом по ГОСТ 16350 при температуре окружающей среды до минус 60 °С. Разработаны технические условия ТУ 14-3Р-114-2011 «Трубы обсадные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMC» и «ТМК UP GF» для месторождений ПАО «Газпром» и ТУ 14-3Р-121-2011 «Трубы насосно-компрессорные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMT» и «ТМК UP PF» для месторождений ПАО «Газпром».

Личный вклад автора заключается в:

- выдвижении основных идей, их научном обосновании;
- личном участии в получении основных экспериментальных данных по работе;

- непосредственном участии в анализе и интерпретации полученных результатов;
- личном участии в промышленном освоении результатов;
- инициировании и написании научных трудов по теме диссертации, выдвижении идей для оформления патентов и выступлений с докладами на научно-технических конференциях и семинарах.

На защиту выносятся основные положения и результаты:

- влияние легирования и режимов термической обработки на микроструктуру, механические и коррозионные свойства исследуемых высокохромистых сталей мартенситного класса;
- влияние высокотемпературной термомеханической обработки на механические свойства сталей 20X13, 15X13H2 и 02X13H4M.
- промышленное освоение производства обсадных и насосно-компрессорных труб из сталей на основе 13Cr.

Апробация работы:

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2007, 2014), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности Материалов» (Самара, 2015), XIX Международной научно-технической конференции «ТРУБЫ» (Челябинск, 2011).

Публикации:

Основное содержание работы опубликовано в 10 статьях, из них 5 статьи в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, шести общих выводов по работе, списка использованных источников. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков, 22 таблицы, список использованных источников из 121 наименования отечественных и зарубежных авторов, одно приложение.

Глава 1. Аналитический обзор

1.1 Стали мартенситного класса на основе 13 % хрома, используемые в трубной промышленности

За последние годы наблюдается постоянный рост числа нефтяных и газовых месторождений, содержащих в добываемой продукции коррозионно-активные компоненты, в первую очередь углекислый газ и сероводород. По данным [1] на 2010 г. из общего количества эксплуатируемых в РФ скважин 16 % относятся к осложненным коррозией, в то время как в 2003 г. их число составляло лишь 6 %. Наличие коррозионно-активных сред приводит к преждевременному выходу из строя обсадных и насосно-компрессорных труб, что часто сопровождается аварийными разрушениями, материальные и экологические потери вследствие которых весьма значительны.

В связи с вышеизложенным со стороны потребителей постоянно увеличивается спрос на трубы из коррозионностойких материалов, поскольку обычные углеродистые и низколегированные трубные стали не обеспечивают требуемую эксплуатационную стойкость (рисунок 1.1). Их применение становится экономически невыгодным из-за высоких эксплуатационных расходов, связанных с необходимостью коррозионной защиты, частых проверок и ранней замены разрушенных коррозией трубопроводов. В связи с освоением арктических районов, требования к коррозионной стойкости труб часто сочетаются с требованиями по хладостойкости. В настоящем обзоре основное внимание уделено трубам, стойким к углекислотной коррозии.



Рисунок 1.1 – Коррозионное повреждение НКТ из углеродистой стали, вызванное углекислотной коррозией [2].

В качестве материала труб нефтяного сортамента (ОСТГ), стойких к углекислотной коррозии (локальной или равномерной) за последние 30 лет в мировой практике наиболее успешно себя зарекомендовали стали с 13 % Cr. Такое положительное влияние хрома в количестве 13 % связано с переводом стали в пассивное состояние в агрессивной среде. Самопассивация сталей типа 13Cr, приводящая к подавлению углекислотной коррозии, связана с образованием на поверхности тонких защитных пленок из продуктов коррозии, обогащенных хромом в виде аморфного гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Причем отмечено, что способность сталей к пассивации увеличивается с ростом концентрации Cr в стали [3]. Содержание хрома в стали должно быть не менее 10,5 %, поскольку при этом количестве скорость коррозии в среде, содержащей CO_2 , заметно снижается, а затем изменяется незначительно (рисунок 1.2).

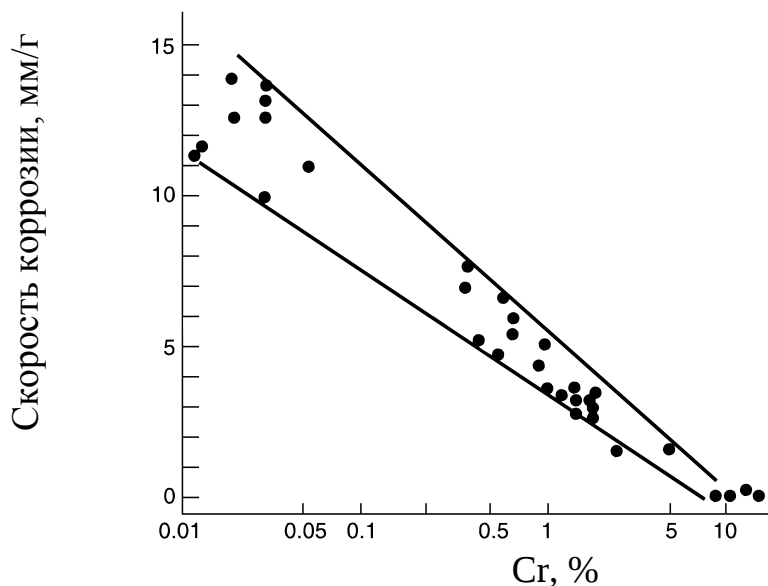


Рисунок 1.2 – Влияние содержания хрома в стали на коррозионную стойкость. Условия испытания: искусственная морская вода; температура 60 °С; парциальное давление CO_2 0,1 МПа; скорость потока 2,5 м/с; длительность испытаний 150 ч [4]

Кроме того, данные стали являются стойкими к коррозионным повреждениям при содержании ионов хлора (Cl^-) не более 50 ppm (0,005 %).

1.2 Коррозионная стойкость высокохромистых сталей

Увеличение парциального давления CO_2 увеличивает скорость коррозии тем больше, чем выше температура рабочей среды (рисунок 1.3).

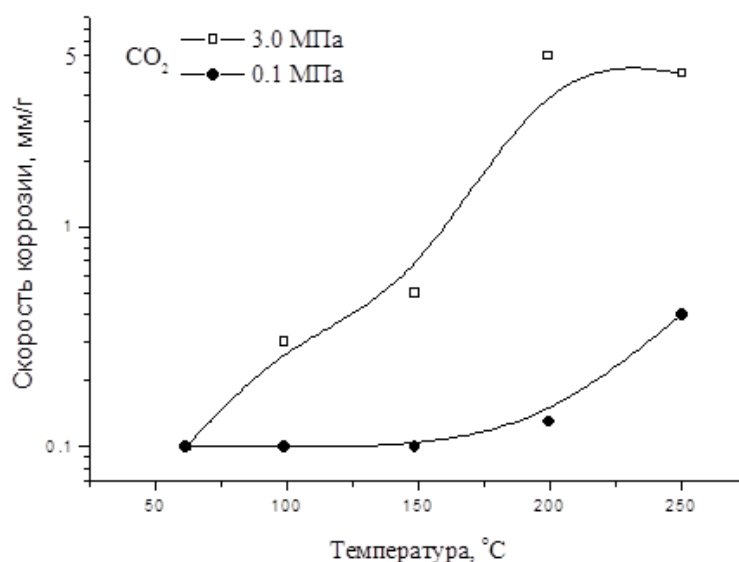


Рисунок 1.3 – Влияние температуры и парциального давления CO_2 на скорость коррозии стали 20X13. Условия испытания: искусственная морская вода, длительность испытания 72 ч, скорость потока 2,5 м/с [4]

Углекислотная коррозия (коррозия в бессернистой среде) вызывает повреждение металла вследствие кислотных свойств раствора углекислого газа (т. е. угольной кислоты). В замедлении скорости коррозии значительную роль играют солеотложения или пленки, которые отчасти выполняют защитную функцию. Образование и удаление таких отложений зависят от температуры. Наибольшая скорость коррозии углеродистой стали наблюдается при температуре 93°C.

В некоторых случаях для снижения разрушающего воздействия в условиях более высоких температур можно использовать НКТ из хромистой стали 13Cr. Легирование стали хромом повышает прочность, улучшает сцепление продуктов коррозии с поверхностью за счет наличия оксидов хрома, а также снижает электропроводность пленки. Даже незначительное содержание хрома может существенно улучшить свойства стали при низких температурах. При более высоких температурах этот эффект ослабевает, причем хромистые стали могут корродировать даже быстрее, чем углеродистые. В 1980-е и 1990-е годы широкое применение получила хромистая сталь 9Cr. Тем не менее, в последние годы НКТ 9Cr используются реже, поскольку стала доступна сталь 13Cr при незначительной разнице в цене. В последнее время в скважинах с низкой или умеренной температурой на забое менее 150°C, при наличии углекислого газа, при нулевом или малом содержании сероводорода и малом содержании хлористых солей стали широко применяться НКТ из стали 13Cr, а НКТ L80 13Cr включены в стандарт API Spec 5CT [5]. Пленка, которая образуется на поверхности стали 13Cr и отчасти выполняет защитную функцию, может повреждаться под действием высокой скорости потока или абразивных частиц.

Обобщенные значения скорости коррозии для углеродистой и различных хромистых сталей представлены на рисунке 1.4. Следует отметить, что при высоких температурах скорость коррозии углеродистой стали снижается, а хромистой стали 13Cr возрастает и даже может превысить скорость коррозии углеродистой стали. При высоких температурах (свыше 150°C), возможность использования стали 13Cr достигает своего предела.

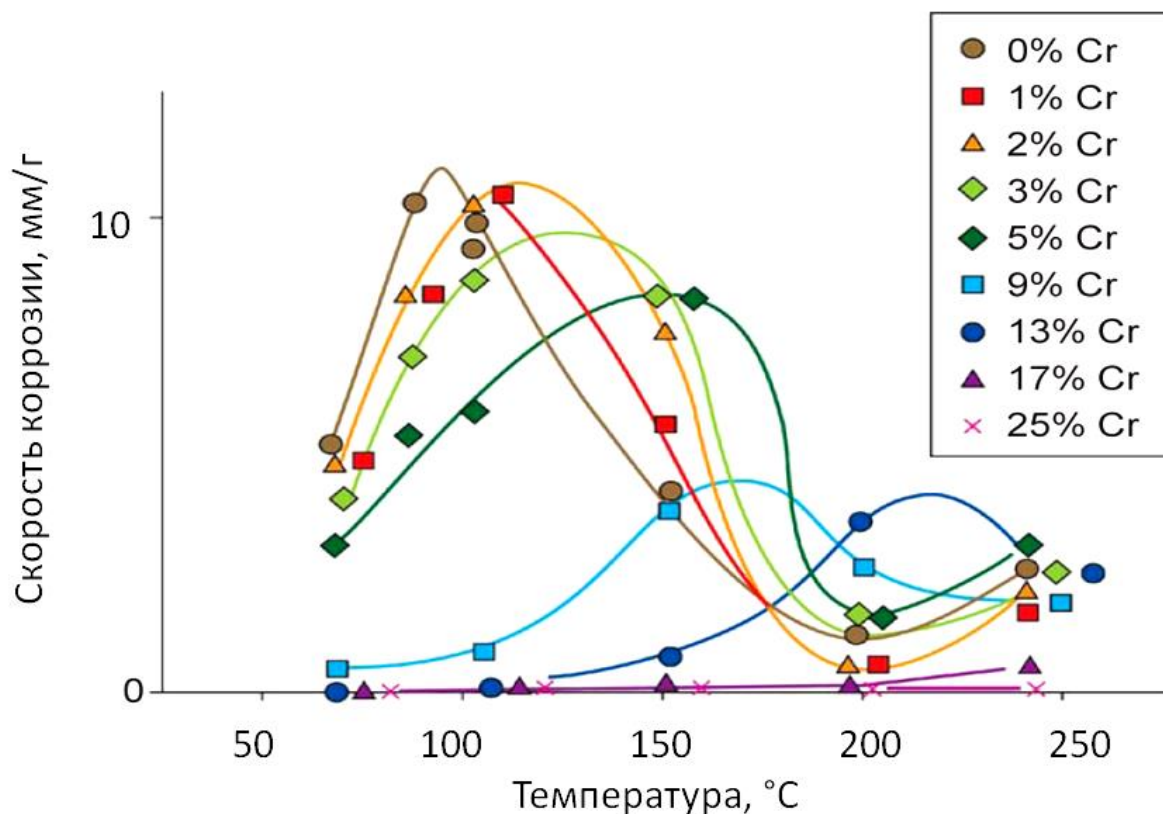


Рисунок 1.4 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии Условия испытания: парциальное давление CO_2 , равное 3 МПа, при концентрации хлорида натрия 5 % [6]

На основе данных, содержащихся в стандартах API Spec 5CRA/ISO 13680 [5] и NACE MR0175-3 [7] стали «супер-хром» могут быть использованы лишь при относительно низком парциальном давлении H_2S (не выше 10 кПа) при температурах не более 180 °C. При более высоком парциальном давлении сероводорода требуется применение материалов других классов: аустенито-ферритные (дуплексные стали), аустенитные хромоникелевые стали и сплавы на никелевой основе – по мере увеличения содержания H_2S .

Технические требования к трубам группы прочности L80 13Cr (сталь марки 20X13 с пределом текучести от 552 до 655 МПа) включены в стандарт API Spec 5CT [5].

Вместе с тем, сталь 20X13 не лишена ряда недостатков. К ним относятся:

- максимально возможная группа прочности, которую может обеспечить сталь этой марки соответствует 95 ksi (предел текучести 655...758 МПа);
- склонность к хрупкому разрушению при отрицательных температурах;

- температура эксплуатации не выше 150 °С;
- стойкость к сероводородному растрескиванию под напряжением (СРН) резко снижается при парциальном давлении сероводорода 10^{-2} МПа и более [8];

1.3 Среднеуглеродистые высокохромистые стали мартенситного класса

1.3.1 Влияние легирующих элементов на хладостойкость среднеуглеродистых высокохромистых сталей мартенситного класса

Склонность среднеуглеродистых высокохромистых сталей мартенситного класса к хрупкому разрушению может быть уменьшена легированием. Необходимо стремиться получить при нагреве аустенитное зерно минимального размер, поскольку при этом после закалки в структуре наблюдаются весьма мелкие кристаллы мартенсита и склонность к хрупкому разрушению понижается. Весьма важно повысить способность стали к релаксации напряжений при нагружении. В случае мартенситной структуры это может быть достигнуто легированием никелем, что приводит к увеличению подвижности дислокаций на малых расстояниях. При этом уменьшается возможность образования пиков напряжений, которые ведут к возникновению хрупкого разрушения. Радикальной мерой в данном направлении было бы исключение углерода из состава стали. Уменьшение содержания таких примесей, как фосфор, сера, газы, и неметаллических включений тоже приводит к повышению пластичности сталей в состоянии закалки и низкого отпуска [9, 10].

Подвижность дислокаций существенно зависит от содержания углерода и заметно затруднена при содержании углерода свыше 0,2 %. Дополнительно ограничивают подвижность дислокаций выделения карбидов, появившиеся в процессе отпуска стали. Торможение дислокаций приводит к росту внутренних напряжений, и происходит уменьшение релаксационной способности. Высокую релаксационную способность наблюдают у сталей с однородной структурой пакетно-реечного мартенсита с повышенной плотностью частично не закрепленных дислокаций, поэтому реечный мартенсит обеспечивает высокие механические свойства. Для данного типа структуры характерны два основных механизма упрочнения – дислокационный и зернограницный [11-13].

Высокое сопротивление хрупкому разрушению мартенситно-стареющих сталей определяется, во-первых, высокой вязкостью матрицы — низкоуглеродистого мартенсита, легированного никелем и кобальтом, повышающими подвижность дислокаций, и, во-вторых, тем, что высокая плотность дислокаций в мартенсите обуславливает большую дисперсность и однородность распределения частиц второй фазы при распаде (старении) по сравнению со старением феррита или аустенита. Особые свойства этих сталей, выделяющие их в особый класс материалов, объясняются, таким образом, следующим. Из состава стали практически исключен углерод, затрудняющий релаксацию напряжений. Мартенситное превращение в системе железо — никель приводит к относительно однородному распределению дислокаций. В связи с этим при последующем старении достигается равномерное распределение дисперсных частиц упрочняющей интерметаллидной фазы. Легирование никелем (и кобальтом) увеличивает подвижность дислокаций и также способствует релаксации напряжений; легирование молибденом устраняет в определенной мере излишнее опережение выделения частиц упрочняющей фазы по границам зерен и предотвращает поэтому межзеренное хрупкое разрушение. Не исключено, что определенную роль играет различие в свойствах фаз, выделяющихся при отпуске обычных сталей (карбиды) и старении мартенситно-стареющих сталей (интерметаллиды).

1.3.2 Карбиды, образуемые в высокохромистых сталях

В хромистых сталях в процессе отпуска в интервале температур от 300 до 800 °С могут встречаться карбиды: M_2C , M_3C , M_7C и $M_{23}C_6$ [14], однако наиболее часто встречаются карбиды двух типов: Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$ [15]. При отпуске закаленных высокохромистых сталей, не легированных сильными карбидообразующими элементами, наблюдается малое вторичное твердение (рисунок 1.5). Согласно [16] дальнейшее падение твердости связано с тем, что карбид Cr_7C_3 быстро коагулирует при 550 °С (в противоположность таким карбидам, как Mo_2C). Однако на данный момент превалирует мнение, что карбид M_7C_3 трансформируется в карбид $M_{23}C_6$ [15]. Это превращение подтверждается исследователями мартенситной стали с довольно высоким

содержанием углерода (Fe, 17% Cr, 0,55% C, [17]). Однако в супермартенситных сталях содержание углерода очень низкое, поэтому обычно карбиды типа M_7C_3 не формируются. При этом возможно формирование смешанных карбидов $(Cr, Fe)_{23}C_6$, которые обозначаются $M_{23}C_6$ [18].

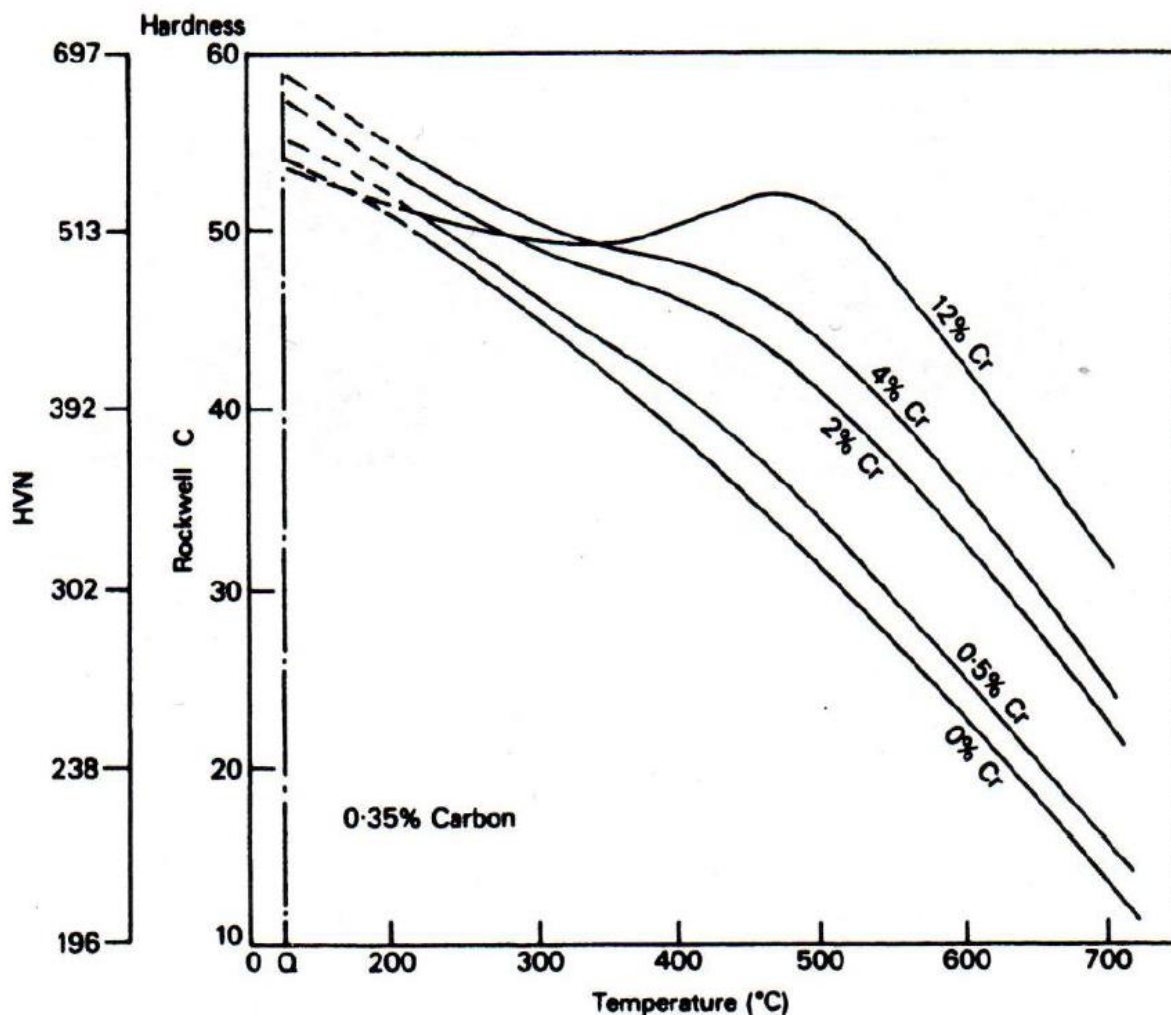


Рисунок 1.5 – Влияние хрома на твердость стали, содержащей 0,35 % углерода после отпуска [19]

Сравнительная роль легирующих элементов в высокопрочных легированных хромом, молибденом и ванадием сталях состоит [20]: в повышении склонности к образованию карбидов ($Cr < Mo < V$); увеличении устойчивости против роста и перестаривания карбидов ($Cr_7C_3 < Mo_2C < VC$); повышении температуры максимума вторичного твердения Cr_7C_3 (500 °C), Mo_2C (550 °C), VC (600 °C); замедлении процессов перестройки и аннигиляции дислокаций в мартенсите при отпуске ($Cr < Mo < V$).

Во время исследований процессов карбидообразования в супермартенситных коррозионностойких сталях [21 – 27], было выявлено, что наибольшая скорость выделения карбидов $Me_{23}C_6$ достигается во время термообработки при температурах выше $550^{\circ}C$. Высказано предположение, что выделение карбидов $Me_{23}C_6$ приводит к снижению дисперсионного упрочнения мартенситных сталей [28, 30]. Максимальный разупрочняющий эффект достигался после отпуска при температурах выше $500^{\circ}C$ (т.е. выше температур максимальной твердости в интервале $450 - 500^{\circ}C$, [9]) за счет выделения карбидов $Me_{23}C_6$.

Присутствие марганца в высокохромистых сталях значительно ускоряет процесс образование σ -фазы [31].

По данным работы [31] растворимость хрома в α -Fe при $500^{\circ}C$ составляет 12 мас. %, а при $550^{\circ}C$ – 13 мас. %. При дополнительном легировании никелем растворимость хрома в α -Fe при $500-550^{\circ}C$ составляет 9 мас. %.

1.4 Супермартенситные стали (малоуглеродистые стали класса «супер-хром»), применяемые в трубной промышленности

Области применения «классической» стали 20X13 и стали класса «супер-хром» в зависимости от содержания углекислого газа, сероводорода и температуры эксплуатации приведены в таблице 1.1. Таким образом, класс низкоуглеродистых сталей мартенситного класса «супер-хром» был разработан в ответ на необходимость создания материалов, применяемых в условиях, где классическая сталь 20X13 становится непригодной, а применение нержавеющей сталей дуплексного и аустенитного классов экономически нецелесообразно.

Таблица 1.1 – Группы прочности и область применения нержавеющей стали на основе 13% Cr производства компании Сумитомо [8].

Марка стали (отечественный аналог)	Группа прочности, ksi	Механические свойства		Область применения
		σ_T , ksi	σ_B , ksi	
SM13Cr (20X13)	80	80-95	≥ 95	
	85	85-100	≥ 100	
	95	95-110	≥ 105	
SM13CrM (04X13H4M1)	80	80-95	≥ 90	
	95	95-110	≥ 105	
	110	110-125	≥ 110	
SM13CrS (04X13H5M2)	80	80-95	≥ 90	
	90	90-105	≥ 100	
	95	95-110	≥ 105	
	110	110-125	≥ 110	

* содержание Cl⁻ должно быть меньше 50 ppm.

Супермартенситные стали (13Cr–2Mo–5Ni) и различные сорта дуплексной стали обладают большей коррозионной стойкостью при высоких температурах в среде углекислого газа и сероводорода. Супермартенситная сталь (13Cr–2Mo–5Ni) показывает более высокие характеристики в среде с парциальным давлением углекислого газа, равным 10,3 МПа, при температуре 160°C, и концентрации хлорида натрия 20 % в статичной среде [32]. В аналогичных условиях при температуре 200 °C, приемлемые характеристики показала хромистая сталь 15Cr. В некоторых случаях, например, в присутствии сильных кислот, мартенситная сталь может обеспечить более высокую коррозионную стойкость, чем дуплексная сталь, в которой происходит селективное растворение ферритной фазы [6].

Освоение свариваемых марок супермартенситных сталей началось приблизительно в 1995 г. Также, во второй половине 90-х годов японские ученые начали разработку супермартенситных сталей для тонкостенных сварных труб. Эти события заметно изменили ситуацию на рынке. В сравнении с другими видами коррозионностойких сталей для трубопроводов, супермартенситные стали достаточно дешевые. Следует отметить, что трубы из

сталей «супер-хром» имеют цену примерно на 25...40 % ниже, чем дуплексные нержавеющие стали. Таким образом, супермартенситные стали явились практичным, с точки зрения коррозионной стойкости, и экономичным материалом для трубопроводов. Начиная с 1995 года, около 650 км трубопроводов из супермартенситных сталей было введено в эксплуатацию в различных средах, как в наземных, так и во внебереговых условиях [21, 33]. Сталь данного класса включена в стандарт API 5CRA/ISO13680:2008 и в недавно разработанный ГОСТ Р ИСО 13680 (условное обозначение марки стали 13-5-2) [34, 35].

Наиболее распространенные в трубной промышленности составы сталей класса «супер-хром» приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Химические составы сталей типа «супер-хром», распространенные в трубной промышленности [4, 8].

Обозначение, (производитель)	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S
	не более						не более	
HP1-13Cr (JFE)	0,04	0,5	0,6	3,5-4,5	12,0-14,0	0,8-1,5	0,020	0,010
HP2-13Cr (JFE)	0,04	0,5	0,6	4,5-5,5	12,0-14,0	1,8-2,5	0,020	0,005
SM13CrM (Sumitomo)	0,03	0,5	1,0	4,0-6,0	11,0-14,0	0,2-1,2	—	—
SM13CrS (Sumitomo)	0,03	0,5	1,0	5,0-6,5	11,5-13,5	1,5-2,5	—	—

Состав стали марки SM13CrS производства компании «Сумитомо», предназначенной для эксплуатации при одновременном воздействии CO₂ и H₂S, незначительно отличается от стали марки HP-2. Более экономнолегированная сталь марки SM13CrM предназначена для обеспечения более высоких групп прочности по сравнению со сталью 20X13.

Общим для стали 20X13 и сталями «супер-хром» является лишь содержание в химическом составе 13 % хрома. Для сталей «супер-хром» применена принципиально другая система легирования и, как следствие, реализован другой механизм упрочнения. В сталях «супер-хром» содержание

углерода снижено до 0,03 - 0,04 % (не более), а также проведено их дополнительное легирование никелем (2 - 6 %) и молибденом (0,4 - 2,5 %).

Такой подход к легированию позволил обеспечить следующее:

- повышение стойкости к общей и локальной коррозии, а также к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН);
- обеспечение механических свойств, соответствующих пределу текучести не менее 758 МПа;
- улучшение свариваемости [36, 37].

Имеется большое количество патентов, в основном с приоритетом Японии, на химический состав сталей класса «супер-хром» [38-43].

По результатам патентного поиска наибольший интерес представляют патенты [44-47] на сталь типа «супер-хром» марки А-21 (№ S41429 по классификации UNS). Сталь данной марки, химический состав которой запатентован компанией Carpenter (таблица 1.3), по информации её производителей не уступает по комплексу служебных характеристик сталям JFE-HP1-13Cr и JFE-HP2-13Cr, одновременно являясь более экономнолегированной, что должно привлечь к ней повышенное внимание потребителей.

Таблица 1.3 – Марочный химический состав стали марки А-21

Обозначение, (производитель)	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Ti	N
A-21 (Carpenter)	≤ 0,1	≤ 1,0	≤ 0,75	2,0- 3,0	10,5- 14,0	0,4- 0,8	≤ 0,25	0,15- 0,75	≤ 0,03

1.4.1 Влияние основных легирующих элементов на фазовый состав, структуру и свойства супермартенситных сталей

Для понимания металлургической природы этих сталей необходимо уяснить, какое влияние оказывают основные легирующие элементы на фазовый состав, структуру и свойства. По своей природе супермартенситные стали близки к так называемым «мартенситно-стареющим сталям» [9].

Известны низкоуглеродистые стали с мартенситной структурой после охлаждения на воздухе, подвергаемые последующему дисперсионному твердению при 400—500° С [48]. Стали эти легированы никелем, кобальтом,

молибденом и небольшими количествами алюминия и титана (типичный состав: 12—18% Ni; до 10% Co; 3—5% Mo; 0,6—1,0% Ti). Такие мартенситно-старующие стали отличаются низкой температурой перехода к хрупкому разрушению, очень малой чувствительностью к трещинам при высоких значениях прочности. Наряду с этим такие стали имеют значительные преимущества технологического характера: поддаются в закаленном состоянии до старения значительному формоизменению, легко подвергаются механической обработке, хорошо свариваются [36], имеют минимальные объемные изменения при термической обработке. Высокая технологичность низкоуглеродистых мартенситных сталей обусловлена структурой низкоуглеродистого мартенсита, высокой релаксационной способностью, пластичностью и вязкостью в свежезакаленном состоянии, высокой устойчивостью аустенита при охлаждении, малой склонностью к деформации и короблению, хорошей свариваемостью в термически упрочненном состоянии [37].

Упрочнение мартенситно-старующих сталей — результат трех процессов: упрочнения твердого раствора замещения при легировании, упрочнения вследствие мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения и упрочнения, связанного с разными стадиями распада твердого раствора с образованием сегрегаций и дисперсных частиц метастабильных или стабильных фаз, интерметаллидных фаз или специальных карбидов (TiC, V_4C_3 , Mo_2C или W_2C) [16].

Все легирующие элементы, находясь в твердом растворе, приводят к упрочнению феррита. Наибольшее упрочнение обеспечивает легирование кремнием, марганцем и никелем, а наименьший вклад в упрочнение привносит хром [47]. Однако основной вклад в упрочнение вносят второй и третий процессы. В результате мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ (при охлаждении на воздухе) образуется тонкая субструктура с высокой плотностью дислокаций. Старение мартенсита — процесс многостадийный. На низкотемпературной стадии распада происходит, видимо, миграция атомов легирующих элементов к дислокациям и образование концентрационных неоднородностей, затем возникают нестабильные выделения с упорядоченным расположением атомов и, наконец, образуются дисперсные частицы стабильной интерметаллидной фазы.

Частицы интерметаллидов размером 5—10 нм обнаруживаются на стадии максимального упрочнения (выше 480—500° С). Имеются некоторые основания считать, что частицы интерметаллидов когерентно связаны с матрицей.

В мартенситно-стареющих сталях получение мартенситной структуры при малых содержаниях углерода и умеренных скоростях охлаждения обеспечивается сравнительно высоким легированием. При введении 10—18% Ni температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения снижается столь сильно, что это превращение может осуществляться только по мартенситному механизму.

Однако возможен и другой путь получения мартенсита в низкоуглеродистых сталях [48, 50-52]. Некоторые легирующие элементы в определенных сочетаниях существенно повышают устойчивость γ -фазы к «нормальному» превращению (рекристаллизационного типа). При совместном легировании хромом и никелем (X8H2), хромом, никелем и молибденом (X6H2M, X3H2M), никелем и молибденом (H3M3), хромом и марганцем и содержании углерода 0,04—0,09% продолжительность инкубационного периода «нормального» превращения при температуре минимальной устойчивости γ -фазы составляет от десятков минут до нескольких часов. При таком легировании и содержании углерода не наблюдается промежуточного превращения. Резкое повышение устойчивости аустенита по отношению к «нормальному» $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению наблюдается при повышении содержания углерода от 0,01 до 0,04%. Это может быть следствием понижения подвижности металлических атомов при самодиффузии из-за взаимодействия атомов углерода с вакансиями. В сталях с 3—5% Cr бейнитное превращение не наблюдается вплоть до содержания углерода 0,1%, и такие так называемые низкоуглеродистые мартенситные стали имеют при охлаждении на воздухе мартенситную структуру в изделиях большого сечения (диаметром 50—600 мм в зависимости от легирования).

Низкоуглеродистый мартенсит отличается типичным «пакетным» строением. Отпуск до 500° С не приводит к существенным изменениям структуры; при ~700° С начинается рекристаллизация.

Такие низкоуглеродистые мартенситные стали характеризуются минимальным изменением размеров и формы изделий при закалке и малым коэффициентом деформационного упрочнения.

Повышение предела прочности и предела текучести при отпуске до 400-550° С связано с релаксацией локальных «пиковых» напряжений. Высокая подвижность дислокаций, определяющая эффект релаксации напряжений при отпуске низкоуглеродистого мартенсита без снижения прочности, связана с неполным закреплением дислокаций атомами углерода и возможностью относительно высокого нагрева без распада мартенсита.

Низкоуглеродистые мартенситные стали — удобный объект для оценки вклада различных факторов состава и структуры в прочность мартенсита, поскольку исключаются процессы распада мартенсита. Для стали X5H2 с 0,006% С значение $\sigma_{0,2}$ составляет 750 МПа, тогда как для α -железа такой же степени чистоты по углероду $\sigma_{0,2} = 100-120$ МПа. Легирование элементами замещения (Cr + Ni) дает прирост $\Delta\sigma_{0,2} = 80-100$ МПа; следовательно, вклад размеров кристаллов и субструктурного упрочнения (границы кристаллов, пакетов, плотность дислокаций) составляет около 500 МПа.

Автор работы [53] изучал деформационное упрочнение и структуру термоупрочненных низкоуглеродистых мартенситных сталей 17X2Г2Н1, 18X2Г2Н1, 22X2Г2Н1, 29X2Г2Н1, 15X2Г2НМФБА и 19X2Г2НМФБА. По сравнению с традиционными конструкционными сталями с прочностью от 800 до 1400 МПа, низкоуглеродистые мартенситные стали обладают лучшей технологичностью. Технологичность низкоуглеродистых мартенситных сталей может быть реализована совмещением горячей деформации (прокатки) с закалкой при охлаждении на спокойном воздухе. После такой обработки структура представляет собой низкоуглеродистый пакетный мартенсит, который можно подвергать всем видам сварки в термоупрочненном и отожжённом состояниях без предварительного подогрева [53, 54]. Стали со структурой низкоуглеродистого мартенсита не имеют склонности к образованию холодных и горячих трещин. Низкоуглеродистые мартенситные стали не имеют склонности к деформированию и короблению при закалке и сварке [36, 54].

Другим достоинством этих сталей является их хорошая деформируемость в закаленном состоянии, и возможность поверхностного упрочнения всеми видами химико-термической обработки [37]. Низкоуглеродистые мартенситные стали характеризуются глубокой прокаливаемостью, высокой ударной вязкостью и низкой критической температурой хрупкости $T_{кр}$. Исключение из процесса термического упрочнения жидких охлаждающих сред и возможность реализации экологически безопасной технологии, включающую совмещение формообразования с закалкой на воздухе, являются достоинствами низкоуглеродистых мартенситных сталей [55].

1.4.2 Дополнительное легирование низкоуглеродистых мартенситных сталей

Введение в состав таких низкоуглеродистых мартенситных сталей элементов, вызывающих твердение при старении, позволяет повысить характеристики прочности. Так, в сталях подобного типа с 0,4% С, 2% Cu и 0,7% Al значение временного сопротивления после старения при 450—500° С повышается до 1250—1350 МПа. Основной причиной упрочнения при старении в этом случае является образование когерентных с матрицей сегрегаций меди размером до 60—80 Å [48].

Также с целью повышения прочностных свойств супермартенситные стали могут дополнительно легироваться карбидообразующими элементами, такими как ниобий, ванадий и титан [56, 57].

Ниобий является ферритообразующим элементом, а также имеет высокое сродство к углероду. Поэтому коррозионностойкие стали, дополнительно легированные ниобием, называются стабилизированными, т.к. ниобий образует с углеродом устойчивые карбиды (NbC), что позволяет сохранить хром в твердом растворе, и, следовательно, повысить коррозионную стойкость стали.

Ванадий образует карбиды VC или V_4C_3 , упрочняющие сталь [58, 59].

Титан действует сходно с ниобием, т.е., имея высокое сродство к углероду, образует устойчивые карбиды титана (TiC). Коррозионностойкие стали, легированные титаном, также называют стабилизированными. Для того, чтобы углерод был полностью связан в карбиды титана, теоретическое соотношение

титана и углерода в стали должно быть $\%Ti=4\times\%C$. Титан сужает γ -область, но в супермартенситных сталях титан так действует только находясь в избытке, т.к. в противном случае весь титан связывается в стабильные включения TiC , TiN или $Ti(CN)$ [60].

Молибден является элементом, замедляющим разупрочнение стали при отпуске (старении) за счет формирования интерметаллидных и карбидных фаз [61]. Также молибден способствует увеличению коррозионной стойкости стали [62]. Молибден и титан являются элементами, вызывающими упрочнение стали при отпуске (старении) за счет формирования интерметаллидных фаз. Наиболее распространенной является фаза Лавеса, которая содержит около 45% Mo, но начинает формироваться в сплавах, содержащих от 5% Mo. Кроме того, в системе железо - хром - молибден формируется χ -фаза, стехиометрическая формула которой $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ [63]. В присутствии хрома области выделения фазы Лавеса и χ -фазы сдвинуты в сторону более низкого содержания молибдена и формирование этих фаз начинается в интервале от 2 до 3%Mo.

1.4.3 Фазы, существующие в супермартенситных сталях

Образование и стабилизация остаточного аустенита при термической обработке сталей 02X13H5M2ФТ и 02X13H4М достаточно подробно изучено в работах [64, 21]. Авторы данных работ сходятся во мнении, что аустенит, образовавшийся при охлаждении из МКИ, стабилизируется последующим отпуском при 600-620 °С.

Также из [21] следует, что сталь 02X13H5M2ФТ имеет пик вторичного твердения после отпуска при температуре 450 °С и резкое разупрочнение при повышении температуры отпуска до 600 °С. Однако на образцах, отпущенных при температуре 450 °С, при помощи угольных реплик карбидов обнаружено не было. При температурах отпуска 620-650 °С наблюдались карбиды по границам бывших аустенитных зерен и субграницам.

После отпуска при 650 °С сварного шва стали 02X13H5M2ФТ в зоне температурного воздействия были обнаружены частицы $(Ti, Cr, Mo, Si)C$ и $(Cr, Fe)_{23}C_6$. При тех же условиях при сваривании стали 02X13H4М в зоне

температурного воздействия наблюдалась высокая плотность карбидов (Cr, Fe, Mo, Si)₂₃C₆, расположенных вдоль границ зерен первичного аустенита.

В работе [64] после отпуска при 620-700 °С стали 02X13H4M карбидной фазы обнаружено не было, однако при отпуске стали 02X13H5M2ФТ были обнаружены интерметаллиды Ni₃Ti и фазы Лавеса Fe₂Mo.

Из составов, исследованных автором [64], наиболее известны стали марок НР-1, НР-2 и А-21 (таблица 1.4). Стали НР-1 и НР-2 между собой отличаются содержанием никеля и молибдена. Повышенное содержание этих элементов в стали НР-2 обеспечивает возможность её эксплуатации в средах с повышенным содержанием H₂S [6].

Таблица 1.4 - Плавочные химические составы сталей типа «супер-хром» [64]

Обозначение и марка стали	Массовая доля элементов, %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	V	N
НР-1 01X13H4M	0,011	0,55	0,24	0,010	0,004	12,45	4,3	1,46	-	-	0,006
НР-2 02X13H5M2	0,017	0,55	0,25	0,008	0,003	13,18	4,8	2,15	0,09	-	0,006
НР-2Т 02X13H5M2Т	0,015	0,52	0,23	0,008	0,003	13,22	5,5	2,41	0,23	-	0,008
А-21 05X13H3МФТ	0,054	0,55	0,20	0,008	0,003	13,17	2,7	0,6	0,24	0,12	0,007

Автором были построены изотермические диаграммы $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в температурном интервале 550-750 °С. Показано, что для получения в структуре данных сталей более 10% стабильного аустенита необходимо соотношение $Ni/(Cr+Mo) \geq 0,3$.

Также идентифицированы интерметаллидные фазы, выделяющиеся в интервале температур 600-750 °С. Легирование титаном в количестве, превышающем 0,2 масс.%, при условии содержания углерода не более 0,015 масс.% и кремния не менее 0,2 масс.%, приводит к образованию G-фазы Ni₁₆Si₇Ti₆. Повышение содержания молибдена более 0,2 масс.% либо дополнительное легирование титаном и ванадием вызывает при выдержке в интервале температур 620-700 °С выделение фазы Лавеса в виде частиц, расположенных по границам бывших аустенитных зерен. Предложена рекомендация для повышения вязкостных характеристик при сохранении прочности уменьшить содержание интерметаллидо-образующих элементов до

их предельной растворимости в твердом растворе. Также в структуре исследованных сталей обнаружен δ -феррит в количестве не более 1 %.

1.5 Термическая обработка сталей мартенситного класса на основе 13% хрома

Стали мартенситного класса, содержащие 13% хрома, обычно используются в состоянии после закалки и отпуска [65]. В процессе нагрева под закалку образуется аустенит и растворяются карбиды, при охлаждении образуется мартенсит и во многих случаях выделяются комплексные карбиды. Количество карбидной фазы в закаленном состоянии зависит не только от химического состава, но и от условий нагрева и охлаждения при термической обработке. В случае замедленного охлаждения стали 10X16H4Б от температуры аустенитизации и в процессе отпуска пластичность и коррозионная стойкость снижаются в результате преимущественного выделения по границам зерен карбидов хрома типа Cr_{23}C_6 [66].

В качестве технологических особенностей стали 20X13 следует отметить её способность закаливаться на мартенсит при охлаждении на воздухе, что обусловлено высокой устойчивостью переохлажденного аустенита. Температура нагрева под закалку, по разным источникам, находится в пределах 980...1050 °С, т.е. существенно выше, чем у углеродистых и низколегированных сталей. Кроме того, температура отпуска труб не должна быть ниже 593 °С (рекомендуется не ниже 620 °С) [5]. Так как при термической обработке трубной продукции окончательный отпуск рекомендуется проводить при температуре не менее 620 °С, представляет интерес изучить процессы упрочнения супер-мартенситных сталей при отпуске 620-700 °С.

В справочнике по термической обработке стали [67] в качестве закалочной среды для стали 20X13 рекомендуется индустриальное масло. Имеются также сведения о возможности применения для сталей на основе 13% хрома водовоздушной закалочной среды [68, 69].

Малоуглеродистые стали класса «супер-хром» возможно закаливать как с охлаждением в воде, так и на воздухе. Следует отметить, что режимы термической обработки труб из сталей «супер-хром» (температуры нагрева под

закалку, условия закалочного охлаждения) и необходимое для этого оборудование практически не отличается от аналогичных требований для стали 20Х13.

Иногда для модифицированных хромистых сталей применяется двойная закалка, причем первый нагрев производится при более высокой температуре, чем второй. Применение двойной закалки с последующим отпуском для хромистых сталей мартенситного класса, обладающих невысокой ударной вязкостью, целесообразно, поскольку такая термическая обработка в ряде случаев повышает ударную вязкость. По данным [70] на остальные механические свойства двойная закалка не оказывает значительного влияния. По данным [71, 72] применение двойной закалки от 1070 °С и от 950 °С приводит к некоторому измельчению зерна стали Х11МНАФБ, с 6 по 7 балл. Также для уменьшения в этой стали количества остаточного аустенита после закалки проводят двойной отпуск: промежуточный отпуск при 570 °С и окончательный при 680-700 °С.

Также режим с применением двукратного отпуска рекомендован стандартом NACE 0175-3 [7] для супермартенситных сталей типа 13-5-2, как обработка, повышающая коррозионную стойкость.

Считается перспективной для малоуглеродистых мартенситных сталей закалка из межкритического интервала температур (МКИ).

1.6 Высокотемпературная термомеханическая обработка конструкционных сталей

Одним из методов упрочнения сталей является высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО), заключающаяся в совмещении горячей пластической деформации аустенита с последующей закалкой на мартенсит (рисунок 1.6). Цель закалки заключается не только в получении мартенситной структуры, но и в исключении развития рекристаллизации горячедеформированного аустенита. Окончательной операцией при ВТМО является отпуск. Использование ВТМО обеспечивает повышение прочностных свойств многих сталей и, что особенно важно, при такой обработке одновременно удастся сохранить на высоком уровне характеристики

пластичности, вязкости и сопротивления хрупкому разрушению или даже увеличить их [73]. Имеется информация [74] о применении ВТМО в линии прокатного стана взамен закалке с отдельного печного нагрева, что обеспечивает сокращение энергозатрат и повышение комплекса механических свойств.

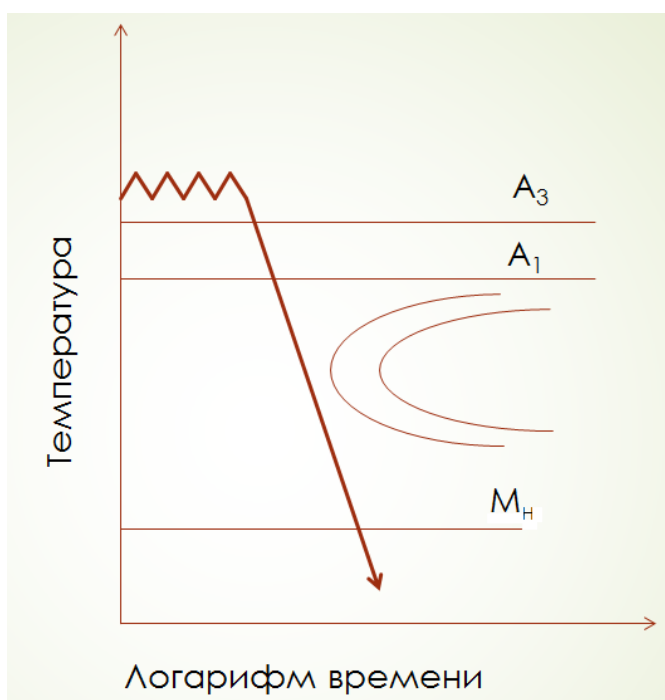


Рисунок 1.6 – Схема проведения высокотемпературной термомеханической обработки [73]

При разработке режимов ВТМО необходимо учитывать, что горячая деформация оказывает следующее воздействие на фазовые превращения и структурные изменения при закалке и отпуске.

1. Под действием горячей пластической деформации изменяется устойчивость переохлажденного аустенита. Горячая деформация интенсифицирует диффузионное превращение, что проявляется в уменьшении инкубационного периода и увеличении скорости распада. Интенсифицирующее влияние горячей пластической деформации на диффузионное превращение связано в основном с ускорением диффузии углерода и легирующих элементов и облегчением перестройки решетки. В результате происходит более быстрое зарождение и рост образующихся фаз. Кроме того, повышенная плотность дислокаций и наличие субграниц в горячедеформированном аустените приводят

к увеличению мест предпочтительного образования зародышей феррита и цементита.

2. При мартенситном превращении происходит наследование субструктуры горячедеформированного аустенита. Эффект наследования проявляется вне зависимости от морфологического типа мартенсита. При ВТМО не только повышается плотность дислокаций в мартенсите, но и происходит измельчение мартенситных кристаллов. После такой обработки наблюдается большая однородность размеров пакетов и кристаллов мартенсита, по сравнению с недеформированным состоянием.

При проведении ВТМО высоколегированных сталей встречаются осложнения. Аустенитизацию таких сталей с целью более полного растворения карбидов осуществляют при значительно более высоких температурах, чем те, при которых проводят деформирование при ВТМО. Во время подстуживания изделий от температуры аустенитизации до температуры деформации, во время деформирования, в последеформационных паузах может происходить выделение малодисперсных карбидов и осязаемое обеднение аустенита углеродом и легирующими элементами, что отрицательно влияет на комплекс свойств, формирующихся при закалке и окончательном отпуске.

Одно из важных преимуществ ВТМО перед другими вариантами термомеханического упрочнения заключается в эффективном ослаблении многих видов интеркристаллитного охрупчивания. При ВТМО существенно ослабляется развитие необратимой и обратимой отпускной хрупкости. При этом имеет место рост ударной вязкости, снижение температуры вязкохрупкого перехода и смена интеркристаллитного разрушения транскристаллитным.

Одной из причин, обуславливающих торможение развития интеркристаллитных трещин после ВТМО, является зубчатое строение границ зерен. Микротрещина, возникающая в пределах одного элемента зубчатости, оказывается отдельной от соседней микротрещины, их слияние в общую трещину сопряжено с пластической деформацией приграничных объемов.

Представления о процессах структурообразования при горячей пластической деформации металлов и сплавов получили существенное развитие

за десятилетия, прошедшие после обнаружения В.Д. Садовским, Л.В. Смирновым и Е.Н. Соколовым эффекта ВТМО в отношении ослабления отпускной хрупкости конструкционных легированных сталей [75], и достаточно подробно изложены в ряде монографий [76-82].

Пластическая деформация при ВТМО осуществляется при температурах $0,5 T_{пл}$ и выше, когда в деформированном металле наряду с упрочнением получает развитие термически активируемый процесс разупрочнения. Он может осуществляться путем динамического возврата и динамической рекристаллизации. Основными механизмами динамического возврата являются поперечное скольжение и переползание дислокаций. Перераспределение дислокаций приводит к возникновению узких дислокационных стенок, разделяющих объемы с относительно малой плотностью дислокаций, в результате чего образуется субзеренная структура. Ее формирование контролируется в основном переползанием дислокаций [83].

В зависимости от условий проведения горячей деформации, химического состава сплава и ряда других факторов размеры субзерен колеблются в пределах от десятых долей до нескольких микрон, а разориентировка между ними достигает нескольких градусов [84-85]. Субзерна имеют свое тонкое строение и поэтому характеризуются определенной внутризеренной разориентировкой кристаллической решетки. В широких пределах может меняться степень совершенства границ субзерен. Ориентировка субзерен закономерно чередуется, при этом повороты субзерен, создаваемые соседними субграницами, противоположны и частично компенсируют друг друга [86-100]. В случае деформации при повышенных температурах имеет место ее локализация в приграничных объемах зерна. Поэтому в этих участках плотность субграниц заметно выше.

Характер изменения дислокационной структуры при горячем деформировании можно представить следующим образом. На начальных стадиях деформации происходит интенсивное деформационное упрочнение. Плотность дислокаций растет, они образуют нерегулярные сплетения; в некоторых участках может возникать субструктура ячеистого типа. Такую

структуру называют структурой горячего наклепа. При дальнейшем деформировании, когда еще происходит рост напряжений, но уже получают развитие процессы разупрочнения и коэффициент упрочнения постепенно уменьшается, в структуре начинают появляться субзерна. По мере развития деформации структура горячего наклепа постепенно заменяется субзеренной. Изменяется при этом и вид субзерен. Сначала преобладают сильно вытянутые субзерна. Одновременно с ними наблюдаются и относительно равноосные субзерна в виде четырехгранных призм. Границы как тех, так и других субзерен часто параллельны плоскостям скольжения. Увеличение степени деформации приводит к появлению равноосных субзерен, которые не имеют четкой кристаллографической направленности границ. Последние могут быть границами наклона и кручения, а также иметь смешанный характер [101, 102].

Для горячего деформирования характерна так называемая установившаяся стадия, на которой напряжения достигают определенной величины и далее не зависят от степени деформации. В этом случае скорость размножения дислокаций становится равной скорости их аннигиляции. Субструктура на этой стадии полностью состоит из равноосных субзерен, несмотря на то, что форма зерен может существенно изменяться. Средний размер субзерен при деформировании остается неизменным, что обусловлено протеканием реполигонизации, т.е. рассыпанием субграниц и их новым образованием.

Другой механизм разупрочнения металла во время горячей деформации - динамическая рекристаллизация. Появление рекристаллизованных зерен наблюдается после достижения критической деформации. На кривой деформации образование значительного объема рекристаллизованного металла проявляется в падении напряжения. На развитие динамической рекристаллизации влияет эволюция дислокационной структуры, образующейся на предшествующих стадиях деформации.

Динамическая рекристаллизация не приводит к полному устранению субструктуры, как это имеет место в случае рекристаллизации, происходящей при отжиге холоднодеформированного металла. Возникшие при рекристаллизации новые зерна во время своего роста подвергаются деформации,

и внутри них формируется субструктура. Плотность дислокаций увеличивается до критической величины, после чего может происходить новый цикл рекристаллизации, за которой опять следует образование субструктуры. В результате развития динамической рекристаллизации в деформируемом металле появляются зерна с существенно различной плотностью дислокаций и разной степенью совершенства субструктуры.

Образование динамически рекристаллизованных зерен может протекать по двум механизмам. При относительно малых скоростях деформации их зарождение осуществляется путем выгибания большеугловых границ. При высоких скоростях деформирования формирование зародышей может происходить в результате коалесценции субзерен.

На характер разупрочнения металлов и сплавов в процессе горячей деформации в существенной мере влияет величина энергии дефектов упаковки. В металлах с большой энергией дефектов упаковки (например, α -Fe) легко происходит переползание дислокаций и соответственно при деформировании облегчены их перегруппировка и образование субзеренной структуры. Металлы с низкой энергией дефектов упаковки (например, Cu) характеризуются большей склонностью к динамической рекристаллизации.

При ВТМО пластическая деформация обычно осуществляется с умеренными обжатиями порядка 20-40 %, при которых преобладают процессы динамического возврата. Повышение температуры деформирования, облегчая перераспределение дислокаций, приводит к росту субзерен, уменьшению плотности дислокаций в их объеме, увеличению степени совершенства субграниц. По некоторым данным может увеличиваться также и разориентировка между субзернами. При значительном увеличении температуры деформирования облегчается протекание динамической рекристаллизации. Более того, становится труднее подавить рекристаллизационные процессы при осуществлении закалки, особенно если при реализации ВТМО приходится делать значительные последеформационные паузы.

Важную роль в формировании субструктуры при ВТМО играет скорость деформации. В зависимости от применяемого оборудования она изменяется в широких пределах от 10^{-2} до 10^3 с⁻¹. Подобно снижению температуры увеличение скорости деформации приводит к уменьшению размеров субзерен и степени их совершенства. При очень высоких скоростях деформирования вместо субзеренной может преимущественно формироваться ячеистая структура.

Динамическая рекристаллизация развивается в широком интервале скоростей деформации. В диапазоне невысоких скоростей она может протекать периодически, вызывая колебания напряжений, а при достаточно больших скоростях - непрерывно. В общем случае увеличение скорости деформации, приводя к более высокой плотности дислокаций, должно способствовать росту движущей силы рекристаллизации и интенсифицировать этот процесс. С другой стороны, чем выше скорость деформирования, тем меньше время для протекания динамической рекристаллизации. Поэтому при очень высоких скоростях деформации следует ожидать подавления рекристаллизационных процессов. Затруднение рекристаллизации при ВТМО наблюдается и при использовании малых скоростей деформации, когда процессы динамического возврата получают существенное развитие и становится труднее достичь критическую плотность дислокаций, необходимую для образования зародышей рекристаллизации [101].

Важной особенностью структуры, возникающей при ВТМО, является искаженность (зубчатость) границ зерен. Установлено, что вид зубчатости может значительно меняться в зависимости от условий проведения обработки [90-101]. Деформация при относительно невысоких температурах с умеренными скоростями и обжатами часто приводит к появлению сравнительно правильной зубчатости, имеющей пилообразный характер. При этом прослеживается связь элементов зубчатости со следами внутризеренного скольжения. Повышение температуры деформации сопровождается увеличением амплитуды и периода зубчатости, а также существенным ее искажением. При деформировании с малыми скоростями, когда процессы термически активируемого перераспределения дислокаций облегчаются и не проявляется четко выраженной

локализации деформации в следах скольжения, происходит трансформация искаженности границ зерен из зубчатой в сильно волнистую [102].

Образование зубчатости рассматривалось как следствие наложения двух процессов. При высоких температурах происходит значительная локализация деформации в грубых следах скольжения [103]. Поэтому сдвигообразование искажает границы зерна в виде зубчатости. Искривленность границ зерен, вызванная относительным смещением микрообъемов, усиливается и огрубляется вследствие диффузионного перемещения (миграции) элементов зубчатости. Увеличение расстояния между следами скольжения и большая локализация сдвига в одном следе скольжения при повышении температуры деформации приводит к увеличению периода и амплитуды зубчатости.

В более поздних работах образование зубчатости стали связывать с развитием начальных стадий динамической рекристаллизации, сопровождающейся миграцией большеугловых границ. По мнению авторов работ [102-106], процесс миграции границ начинает развиваться до образования в деформированном металле развитой субструктуры и обусловлен неоднородным распределением дислокаций. Миграция границ осуществляется в сторону повышенной плотности дефектов, а на месте начального положения границы остаются сплетения и сетки дислокаций. Распределение структурных несовершенств вдоль мигрирующей границы неоднородно, что предопределяет неравномерное ее перемещение и появление выступов в местах с наиболее высокой плотностью дефектов.

Несколько иной механизм образования зубчатости предложен в работе [77]. Формирование зародышей динамической рекристаллизации у границ зерен может начинаться с коалесценции субзерен. В результате субзерна, находящиеся по одну сторону большеугловой границы, становятся крупнее, чем по другую, что создает условия для локальной ее миграции и появления выступов.

При мартенситном превращении происходит наследование субструктуры горячедеформированного аустенита. Впервые прямое доказательство эффекта наследования получено в работе [93]. При электронно-микроскопическом исследовании сплавов с мартенситной точкой, лежащей ниже комнатной

температуры, было установлено, что границы субзерен аустенита не обрываются на межфазных границах, а продолжают в мартенситных кристаллах, лишь несколько изменяя свое направление. Эффект наследования проявляется вне зависимости от морфологического типа мартенсита [94-95].

При ВТМО не только повышается плотность дислокаций в мартенсите, но и происходит измельчение мартенситных кристаллов. После такой обработки по сравнению с недеформированным состоянием наблюдается большая однородность размеров пакетов и кристаллов мартенсита. Кроме того, ВТМО может менять количественное соотношение между кристаллами мартенсита разного типа [96].

Горячая деформация аустенита оказывает влияние не только на структуру, но и на состав мартенсита. Она, как правило, усиливает расслоение мартенсита по углероду. Что касается влияния ВТМО на положение мартенситного интервала, то имеющиеся данные крайне противоречивы. После горячей деформации наблюдали как повышение точки M_n , так и ее понижение.

Горячая деформация аустенита оказывает определенное влияние на процессы отпуска закаленных на мартенсит сталей. В зависимости от характера создаваемой субструктуры, степени развития самоотпуска при закалке и других факторов может наблюдаться и замедление, и усиление двухфазного распада мартенсита при низкотемпературном отпуске [97-98]. Что касается однофазного распада мартенсита, то ВТМО часто тормозит его развитие. В высокоотпущенном состоянии после такой обработки может иметь место заметная интенсификация выделения специальных карбидов [107-110].

Автором [111] были изучены различные схемы термомеханической обработки на стали типа 1X12H1B1ФМ (ЭИ961) мартенситного класса. Высокотемпературная обработка с деформацией при 1000 °С и обжатием 20 % позволила значительно повысить срок службы лопаток турбин по сравнению со стандартным режимом термической обработки, низкотемпературной термомеханической обработкой и наклепом.

При производстве труб из сталей мартенситного класса, содержащих 13 % хрома, применяется ВТМО в линии прокатного стана взамен закалке с

отдельного печного нагрева, что обеспечивает сокращение энергозатрат и повышение комплекса механических свойств [111, 112].

Таким образом, несмотря на наличие большого объема данных о структуре и фазовом составе сталей мартенситного класса на базе 13% Cr, в литературе отсутствуют достаточно полные обобщения, позволяющие выбрать системы легирования и соответствующие режимы термической обработки для достижения заданного уровня прочности в комплексе с необходимым сопротивлением хрупкому разрушению при отрицательных температурах.

Фактически сложилось два подкласса мартенситных коррозионностойких сталей, сильно отличающихся, как по комплексу свойств, так и себестоимости заготовки. С одной стороны хорошо известные стали типа 20X13 с простой системой легирования, удовлетворяющие потребности в различных отраслях, имеющие невысокую себестоимость, но ограниченные по прочности, коррозионной стойкости и не отличающиеся значительным запасом ударной вязкости. С другой стороны, низкоуглеродистые супермартенситные стали содержат дополнительно ряд дорогостоящих легирующих элементов, что определяет их высокую себестоимость, но обладают ультравысоким потенциалом прочности, вязкости и коррозионной стойкости. Отсутствуют достоверные данные о возможности создания промежуточных сталей, позволяющих удовлетворить формирующейся потребности нефтяной и газовой промышленности в материалах с улучшенными свойствами и приемлемым уровнем себестоимости вследствие умеренного (рационального) легирования.

Также, в настоящее время почти не встречаются работы, посвященные влиянию ВТМО на структуру и свойства сталей мартенситного класса, содержащих 13% хрома.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Материал исследования

Основная часть исследования выполнена на стали 20Х13 промышленной выплавки. Исследовали несколько плавок этой стали, химические составы которых приведены в таблице 2.1. Из труб диаметром 168,28 мм и толщиной стенки 8,94 мм или диаметром 93,17 мм и толщиной стенки 13,2 мм вырезались заготовки размером 12×5,5×180 мм или 12×13,2×180 мм.

Кроме стали 20Х13 изучали стали 15Х13Н2 и 10Х13Н2МФ также промышленных выплавки. Из горячепрессованных труб¹ вырезались заготовки аналогичные упомянутым выше. Химические составы сталей 15Х13Н2 и 10Х13Н2МФ также приведены в таблице 2.1.

Часть исследования была выполнена на экспериментальных сталях, химический состав которых приведен в таблице 2.2. Выплавку опытных плавок сталей в лабораторных условиях проводили в вакуумной индукционной печи емкостью тигля 50 кг, далее слитки прокатывали в прутки сечением Ø 16 мм или 14×14 мм.

Оценку загрязненности неметаллическими включениями проводили по ГОСТ 1778. Промышленные и экспериментальные стали характеризуются наличием неметаллических включений (оксидами точечными, оксидами строчечными, силикатами пластинчатыми, силикатами хрупкими и силикатами недеформирующимися не более 2,0 балла по каждому виду включений, а также сульфидами не более 1,5 балла).

¹ Горячекатаные трубы после деформации были подвергнуты высокотемпературному отпуску, для изготовления образцов.

Таблица 2.1 – Химический состав промышленных сталей

марка стали	массовая доля элементов, %												критические точки, °C		
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	N	Ac₁	Ac₃	M_H
20X13, пл. 1	0,21	0,62	0,64	0,001	0,008	12,80	0,18	0,01	0,005	0,02	-	0,020	820	870	365
20X13, пл. 2	0,21	0,57	0,70	0,004	0,020	13,30	0,17	0,01	0,005	0,03	-	0,020			
20X13, пл. 3	0,20	0,55	0,68	0,004	0,016	12,60	0,10	0,02	0,005	0,03	-	0,020			
15X13H2, пл. 2	0,16	0,45	0,28	0,003	0,011	12,60	2,30	0,05	0,020	0,02	0,01	0,014	720	810	310
15X13H2, пл. 3	0,14	0,45	0,34	0,003	0,011	12,90	1,90	0,06	0,02	0,02	0,01	0,017			
15X13H2, пл. 4	0,14	0,39	0,44	0,005	0,011	12,70	2,00	0,04	0,030	0,02	-	0,019			
10X13H2MΦ, пл. 1	0,09	0,46	0,35	0,008	0,006	12,85	2,56	0,91	0,007	0,07	-	0,010	700	805	280
04X13H5M2Б пл. 2	0,03	0,46	0,23	0,008	0,019	12,99	5,16	2,01	0,002	-	0,04	0,015			

Таблица 2.2 – Химический состав экспериментальных сталей

марка стали	массовая доля элементов, %												критические точки, °C		
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	N	Ac ₁	Ac ₃	M _н
15X13H2 пл. 1	0,150	0,52	0,25	0,005	0,010	13,04	2,02	-	-	-	-	0,0120	690	790	300
02X13H4M, пл. 1	0,011	0,55	0,24	0,010	0,004	12,45	4,30	1,46	-	-	-	0,0060	700	760	320
02X13H4M, пл. 2	0,018	0,57	0,30	0,008	0,006	12,44	4,07	1,42	-	-	-	0,0095	710	780	220
02X13H5M2, пл. 1	0,017	0,55	0,25	0,008	0,003	13,18	4,80	2,15	0,090	-	-	0,0060	670	770	250
02X13H5M2, пл. 2	0,026	0,57	0,37	0,009	0,006	12,29	4,85	2,04	0,020	-	-	0,0095	690	740	270
02X13H5M2T	0,015	0,52	0,23	0,008	0,003	13,22	5,50	2,41	0,230	-	-	0,0080	660	740	230
05X13H3MФТ	0,054	0,55	0,20	0,008	0,003	13,17	2,70	0,60	0,240	0,120	-	0,0070	690	810	320
06X13H2Ф	0,059	0,57	0,38	0,006	0,005	13,05	2,48	-	-	0,136	-	0,0095	705	780	290
07X13H2МФ	0,075	0,58	0,29	0,007	0,006	12,69	2,76	0,55	-	0,120	-	0,0095	705	780	300
04X13H5M2Б, пл. 1	0,042	0,58	0,32	0,008	0,009	12,20	4,86	2,08	-	0,040	0,045	0,0095	690	750	220
10X13H2МФ, пл. 2	0,090	0,40	0,40	0,002	0,018	12,36	2,32	0,84	0,005	0,070	-	0,0200	700	805	210

2.2 Проведение обработок исследованных сталей

При осуществлении опытных экспериментов заготовки исследуемых сталей нагревали в камерных электрических печах. Их аустенитизация проводилась в интервале температур от 930 до 1040 °С, после чего охлаждение осуществлялось на воздухе, в масле или в воде. Отпуск продолжительностью от 1 до 10 часов проводили в интервале от 500 °С до температуры образования аустенита (A_{c1}). После отпуска охлаждение проводили на воздухе или в масле. Некоторые заготовки нагревались в межкритический интервал температур (МКИ). Если возникала опасность развития обратимой отпускной хрупкости охлаждение проводили в масле.

При осуществлении горячей пластической деформации использовали лабораторный прокатный стан, имеющий гладкую бочку диаметром 180 мм. Из центральной части обработанных заготовок вырезали образцы для исследования структуры и механических и коррозионных свойств.

2.3 Методы исследования

Исследование структуры проводили на оптических микроскопе Axiovert 40 MAT и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490. Шлифы изготавливали механической полировкой и подвергали электрохимическому травлению в 10 % водном растворе щавелевой кислоты или химическому травлению в реактиве Марбле.

Изучение тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-100. Для этого на станке с алмазным кругом и с охлаждением вырезали тонкие пластинки, которые затем утоняли электролитическим способом.

Для оценки количества остаточного аустенита применялся рентгеноструктурный метод. Для исследования использовались образцы размерами 10×10×5 мм, которые подвергали многократной шлифовке и электролитической полировке в реактиве указанном выше. Съемку проводили в отфильтрованном K_{α} -излучении железного анода на аппарате ДРОН-4, снабженным аппаратно-программным комплексом для автоматического

управления и регистрации результатов. О количестве остаточного аустенита судили по соотношению интенсивности интерференционных линий $110_{\alpha}(\text{Fe}_{\alpha})$ и $111_{\alpha}(\text{Fe}_{\gamma})$.

Для расчета использовалась формула:

$$A = \frac{100}{1 + 1,47 \frac{S_{\alpha}}{S_{\gamma}}} \%$$

где S_{α} и S_{γ} – интенсивности линий 110_{α} и 111_{α} соответственно.

Применяемая аппаратура позволяла фиксировать минимальное количество аустенита 0,5 %. Абсолютная ошибка в определении этой структурной составляющей составляла $\pm 0,5$ %. Кроме выше упомянутых линий снимали линию (211), по центру тяжести которой определяли параметр решетки твердого раствора с абсолютной ошибкой 0,0001 Å.

Фазовые превращения, происходящие в сталях при нагреве и охлаждении, изучали также при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования проводили при помощи термического анализатора NETZSCH STA 409 PC *Luxx*[®] на образцах диаметром 3 мм и высотой 5 мм.

Дилатометрический метод использовали для определения критических точек. Эксперименты проводили на дифференциальном оптико-механическом дилатометре Шевенара с головкой SN, позволяющей записывать дилатограмму в координатах «разность расширений образца и эталона – температура эталона». Достоинством этой головки является высокий (около 0,320) коэффициент увеличения. Дилатометрические образцы имели диаметр 3,5 мм и длину 50 мм.

2.4 Механические испытания

Механические испытания на статическое растяжение проводили при комнатной температуре на машине Instron 3382 со скоростью 1 мм/мин; использовали образцы с диаметром рабочей части 6 мм и расчетной длиной 30 мм. Испытывали по 3-4 образца; полученные данные усреднялись. Размеры

образцов соответствовали ГОСТ 1497. Предел текучести σ_T и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,5}$ или $\sigma_{0,6}$ определяли с погрешностью измерения ± 10 МПа. Погрешность измерения предела прочности составила ± 5 МПа, относительного удлинения $\pm 0,3$ %, относительного сужения $\pm 2,5$ %.

Ударную вязкость определяли на маятниковом копре МК 30 на образцах сечением 10×10 и $10 \times 7,5$ мм с V-образным надрезом согласно ГОСТ 9454. С целью построения серийных кривых ударной вязкости в широком интервале температур после каждой обработки испытывали по четыре образца; полученные данные усреднялись. Дополнительно оценивали долю вязкой составляющей в изломах ударных образцов по методике, приведенной в ГОСТ 4543. По серийным кривым доли вязкой составляющей определяли температуру вязко-хрупкого перехода T_{50} . Характер разрушения образцов при динамическом нагружении изучали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490.

Для определения скорости охлаждения центральных слоев заготовок проводили специальный эксперимент, при котором в центральную часть образцов зачеканивали измерительную термopару. С помощью аналогово-цифрового преобразователя непрерывно записывали скорость охлаждения заготовок.

2.5 Оценка коррозионной стойкости

Для оценки коррозионной стойкости металла труб использовали автоклавные испытания на равномерную коррозию, построение потенциометрических кривых и испытание на питтинговую коррозию по ГОСТ Р 9.905.

Исследование электрохимического поведения металла труб проводили в растворе $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2$. Метод основан на измерении потенциала φ исследуемого (рабочего) электрода с определением плотности тока и скорости реакции как функции потенциала и других переменных. Данные исследования позволяют зафиксировать области пассивного и активного растворения металлов при заданных условиях, что

дало возможность определить стойкость стали к общей и питтинговой коррозии. Для испытаний использовались цилиндрические образцы диаметром 9,5 мм и высотой 5 мм с отверстием в торцевой части для крепления токопровода. Рабочая площадь поверхности составляла порядка 2,7 см².

Для проведения испытаний по определению склонности к равномерной коррозии образцов использовали автоклавную установку Cortest, предназначенную для проведения испытаний в коррозионно-агрессивных условиях.

Испытание на стойкость к питтинговой коррозии по ГОСТ 9.912-89 заключалось в выдержке образцов в 10 % водном растворе хлористого железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с последующим определением потери массы образцов. Использовались плоские образцы размерами 30×12×3 мм с отверстием для подвешивания диаметром 3 мм.

Испытания на стойкость к СРН проводили при пороговом напряжении 80% от минимального предела текучести по методу А стандарта NACE TM0177-2005. Раствор для испытания должен иметь уровень кислотности pH, равный 3,5 и парциальное давление сероводорода, равное 10 кПа.

Глава 3. Исследование влияния легирования и режимов термической обработки на механические и коррозионные свойства высокохромистых сталей мартенситного класса

В настоящей главе рассмотрено влияние режимов термической обработки на комплекс прочностных, вязкопластических и коррозионных свойств коррозионностойких высокохромистых сталей мартенситного класса.

3.1 Исследование влияния режимов термической обработки на фазовые превращения и механические свойства стали 20X13

На рисунке 3.1 показано влияние температуры нагрева под закалку на твердость исследуемой стали после охлаждения на воздухе и в воде. Видно, что с повышением температуры от 920 до 1020 °С после охлаждения на воздухе наблюдается закономерный рост твердости (от 42 до 49 HRC), связанный с растворением карбидов хрома Cr_{23}C_6 . При дальнейшем повышении температуры нагрева твердость практически не изменяется.

При пониженных температурах аустенитизации значения твердости образцов, закаленных в воду, несколько выше, чем у охлажденных на воздухе. После нагрева до температуры 1020 °С эти различия исчезают. Таким образом, при определённых режимах обработки после воздушного и водяного закалочного охлаждения достигается одинаковая твердость, равная 48 HRC, что свидетельствует о формировании в обоих случаях мартенситной структуры, приведённой на рисунке 3.2. Значение твердости 48 HRC однозначно свидетельствует о получении в стали с содержанием углерода ~ 0,2 % полностью мартенситной структуры, что подтверждается известной формулой для контроля прокаливаемости из стандарта API Spec 5CT [5]:

$$\text{HRC}_{\text{мин}}^{90\%} \geq 58 \times (\% \text{ углерода}) + 27$$

$$\text{HRC}_{\text{мин}}^{90\%} \geq 38,6$$

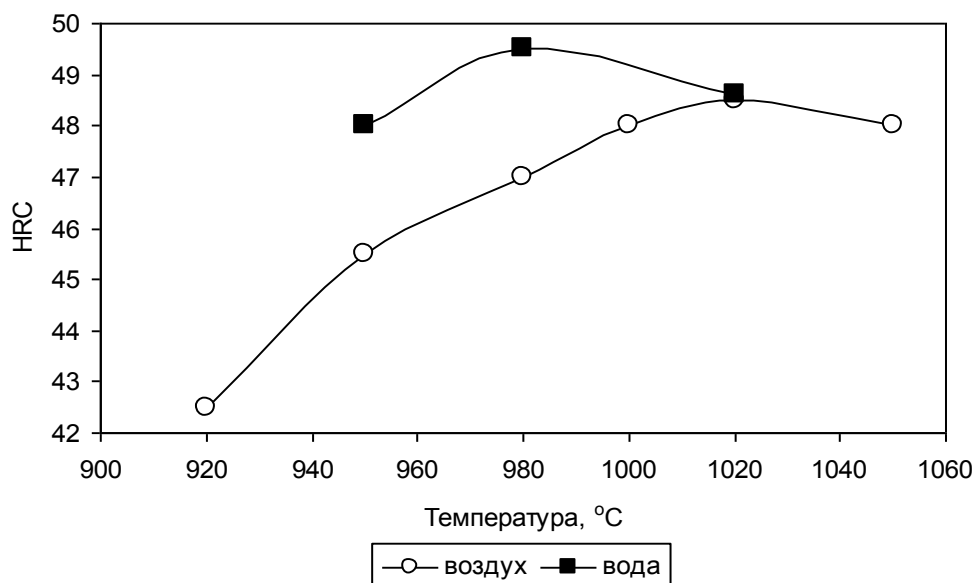


Рисунок 3.1 – Влияние температуры нагрева под закалку на твердость стали 20X13, пл. 1 после охлаждения на воздухе и в воде

При изотермической выдержке или медленном охлаждении в интервале 800-550 °C после аустенитизации сталь претерпевает распад аустенита на феррито-карбидную смесь, которая состоит из высокохромистого феррита и карбидов типа Cr_{23}C_6 .

Для стали 20X13 характерен рост твердости при увеличении температуры закалки до 1020 °C. При закалке от температур выше 1020 °C заметно увеличивается количество остаточного аустенита. При температурах выше 1100 °C дальнейшего увеличения остаточного аустенита не наблюдается.

Микроструктура стали марки 20X13, пл. 1, которая формируется в результате закалки при охлаждении на воздухе, приведена на рисунке 3.2. Она представляет собой реечный мартенсит, в котором присутствует некоторое количество частиц нерастворившейся при аустенитизации карбидной фазы.

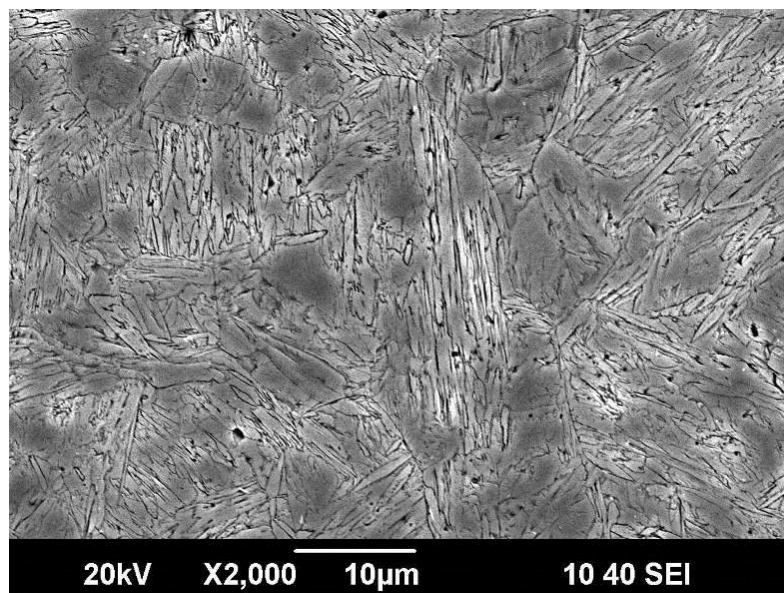


Рисунок 3.2 – Микроструктура стали марки 20X13, пл. 1 после закалки на воздухе от температуры 1000 °С (РЭМ)

Известно, что одним из путей повышения значений ударной вязкости при отрицательных температурах является уменьшение размера действительного зерна стали [113, 114]. Основным технологическим параметром, влияющим на размер зерна, является температура аустенитизации при нагреве под закалку.

Микроструктура труб после закалки от температур 1030...1040 °С, рекомендуемых справочным данным [115], и отпуска при 680...700 °С продолжительностью 6 ч приведена на рисунке 3.3, а. Отличительной её особенностью является достаточно крупный размер отдельных зерен (до 50 мкм) и наличие выделений карбидных фаз по границам зерен. На сканирующем микроскопе было проведено исследование образцов из стали марки 20X13, пл. 1 после закалки от 1000 °С и одночасового отпуска при 700 °С. По границам зерен наблюдаются выделения карбидов хрома, являющихся причиной интеркристаллитного разрушения.

Наличие зернограницных выделений карбидных фаз является одной из причин получения невысоких значений ударной вязкости при отрицательных температурах ($KCV_{-60\text{ °C}} = 24 \text{ Дж/см}^2$). Действительно, как видно из рисунка 3.3, б рельеф на поверхности разрушения повторяет конфигурацию и

размер действительного зерна стали, что свидетельствует о наличии, наряду с транскристаллитным, межзеренного механизма разрушения.

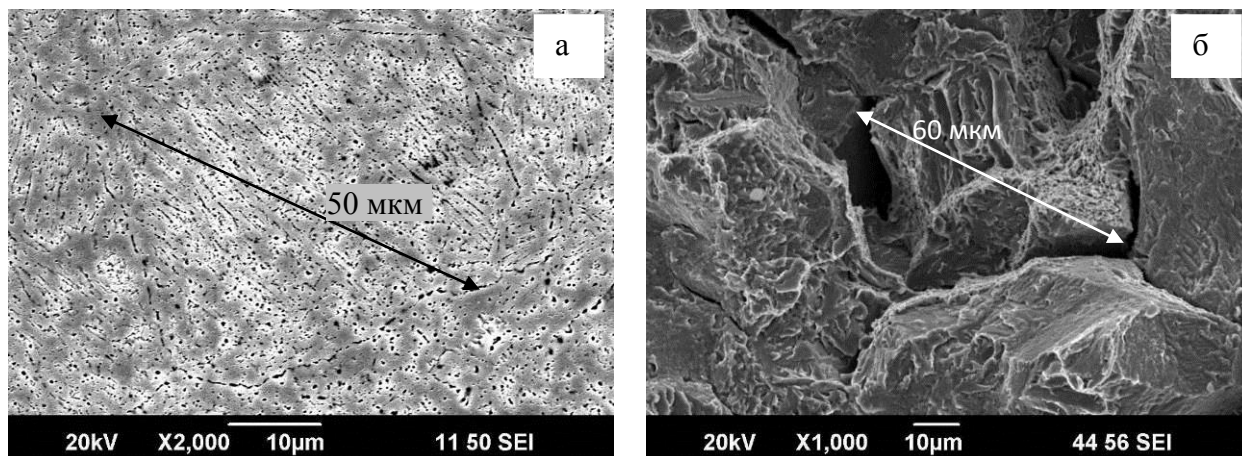


Рисунок 3.3 – Микроструктура (а) и поверхность разрушения при испытании при -60°C (б) труб из стали марки 20X13, пл. 1 после закалки от $1030\ldots1040^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $680\ldots700^{\circ}\text{C}$, 6 ч (РЭМ)

Для уменьшения размера зерна исследуемой стали в дальнейшем термообработку проводили с применением более низкой температуры нагрева под закалку (1000°C). Это привело к некоторому повышению дисперсности структурных составляющих (рисунок 3.4). Средний размер зерна уменьшился от 50 до 15 мкм.

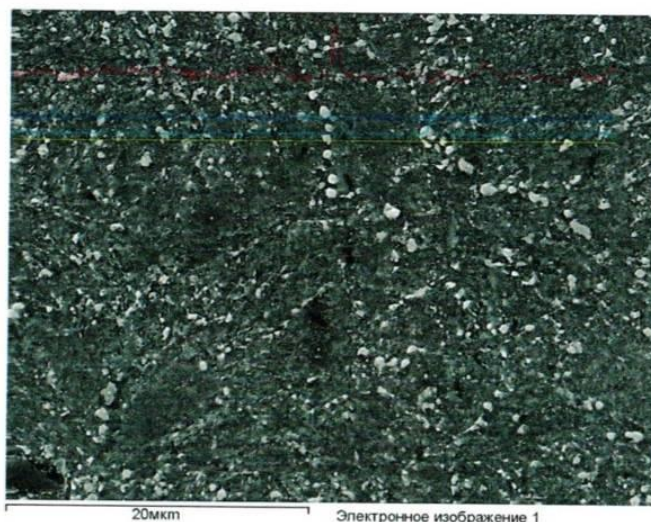


Рисунок 3.4 – Микроструктура стали марки 20X13, пл. 1 после закалки от 1000°C и одночасового отпуска при 700°C (РЭМ)

Характер разрушения при температуре испытания $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ после закалки от $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $700\text{--}710\text{ }^{\circ}\text{C}$ стал более вязким и представляет собой квазискол с элементами вязкого разрушения (рисунок 3.5). Ударная вязкость $KCV_{-60^{\circ}\text{C}}$ при этом повысилась до 27 Дж/см^2 .

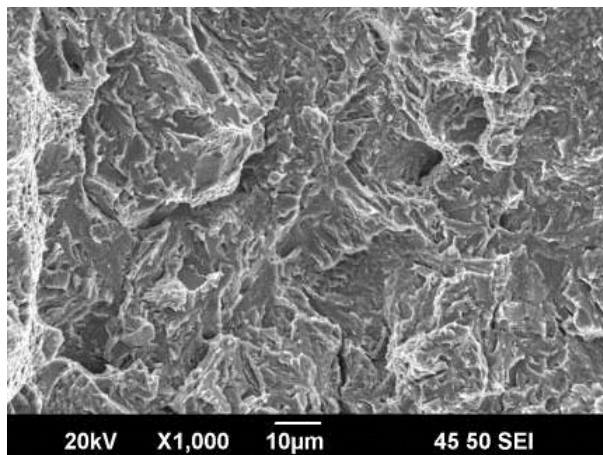


Рисунок 3.5 – Поверхность разрушения стали 20X13, пл. 1 после испытания при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (РЭМ). Режим термообработки: закалка от $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отпуск при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч

Для изучения возможности дальнейшего увеличения ударной вязкости стали 20X13 при заданном уровне механических свойств (предел текучести от 552 до 655 МПа, предел прочности не менее 655 МПа) были проведены лабораторные исследования по выбору рациональных режимов термической обработки.

При снижении температуры закалки с $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $960\text{--}940\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочностные свойства стали 20X13, пл. 1 незначительно снижаются, что связано с неполным растворением карбидов хрома при аустенитизации (таблица 3.1). Более существенное влияние понижение температуры закалки оказало на значения ударной вязкости. Снижение температуры закалки с $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $960\text{--}940\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к повышению значений ударной вязкости при температуре испытания $-30\text{...}0\text{ }^{\circ}\text{C}$, по сравнению ранее применяемым режимом. Ударная вязкость при температуре испытания $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при снижении температуры закалки повышается не так существенно.

Таблица 3.1 – Механические свойства стали марки 20Х13, пл. 1
после термообработки в лабораторных условиях

Режим термической обработки	Механические свойства					
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	δ , %	КСV, Дж/см ² (при различных температурах, °С)		
				0	-30	-60
Закалка 1000°С Отпуск 700°С	751	572	24,0	53	34	27
Закалка 960°С Отпуск 690°С	761	595	23,0	95	59	36
Закалка 940°С Отпуск 690°С	750	578	22,0	101	64	44

Для подтверждения полученных результатов режимы с применением пониженной температуры нагрева под закалку стали 20Х13, пл. 2 были опробованы в цеховых условиях при производстве труб размером 88,9×7,34 мм группы прочности L80 13Cr по стандарту API 5СТ. При снижении температуры нагрева под закалку (до 930...960 °С) и температуры отпуска до 670 °С уровень прочности несколько увеличивается (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Механические свойства труб размером 88,9×7,34 мм из стали 20X13, пл. 2 после термической обработки по различным режимам в производственных условиях

$T_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{отп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,5}, \text{МПа}$	$\delta_5, \%$	$\text{KCV}_{-30^\circ\text{C}}, \text{Дж/см}^2$	$\text{KCV}_{-65^\circ\text{C}}, \text{Дж/см}^2$
1000	710	770	600	25	34	27
960	670	810	660	24	41	33
930	670	820	650	25	45	44

Кроме того, было определено, что уровень ударной вязкости при температурах испытаний от -65 до 10 °С выше, чем после закалки от 1000 °С и отпуска при 700 °С (рисунок 3.6).

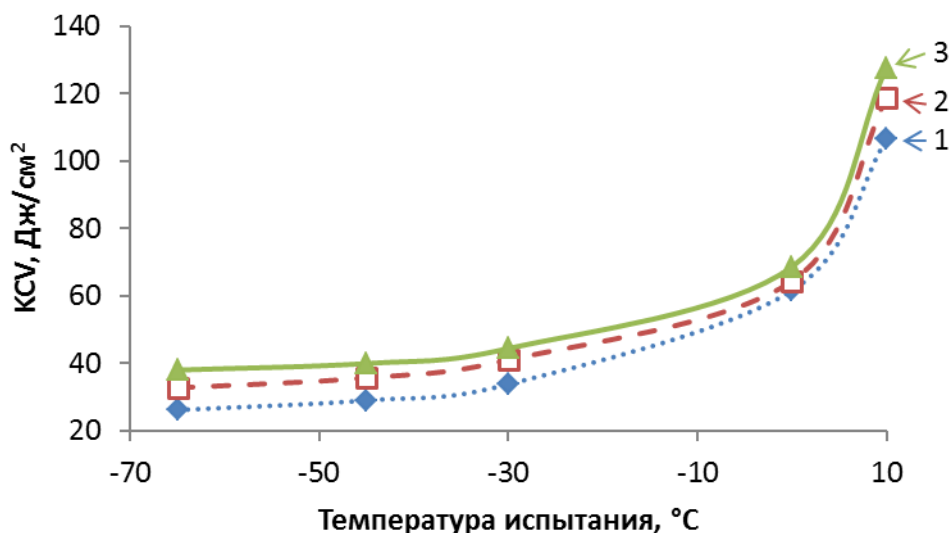


Рисунок 3.6 – Серийные кривые ударной вязкости труб размером 88,9×7,34 мм из стали 20X13, пл. 2 стали 20X13, пл. 2 после термообработки по следующим режимам: 1 - закалка от 1000 °С и отпуск при 700 °С; 2 - закалка от 930 °С и отпуск при 670 °С; 3 - закалка от 930 °С и отпуск при 670 °С

Наиболее благоприятное влияние на ударную вязкость стали марки 20X13 оказала закалка от температуры 930 °С. Однако достигнутого повышения ударной вязкости не достаточно для производства труб группы прочности L80 13Cr с дополнительным требованием к хладостойкости

согласно техническим условиям ТУ 14-3Р-121-2011 ($KCV_{-60^{\circ}C}$ не менее 50 Дж/см²) [116].

3.2 Влияние углерода и никеля на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей

Как показано выше, сталь марки 20X13, пл. 1 не обладает необходимым уровнем ударной вязкости при отрицательных температурах, а значит, есть необходимость в дополнительном легировании стали.

Для решения данной задачи было предложено опробовать сталь типа 20X13 с дополнительным легированием ~ 2 % Ni, являющимся элементом, который повышает вязко-пластические характеристики стали [117, 118]. Для сохранения стали в мартенситном классе согласно диаграмме Шеффлера [119] содержание углерода было снижено до 0,14-0,16 %. Сталь марки 15X13H2 на диаграмме фазового состава коррозионностойких сталей соответствует мартенситному классу. Аналогом данной стали является сталь AISI 414, имеющая следующий химический состав (масс. %): C: $\leq 0,15\%$; Si: $\leq 1,00\%$; Mn: $\leq 1,00\%$; P: $\leq 0,04\%$; S: $\leq 0,03\%$; Cr: 11,5-13,5%; Ni: 1,25-2,50%. Данных о применении стали AISI 414 для производства труб нефтегазового сортамента не обнаружено.

Первоначально были проведены исследования экономнолегированной стали марки 15X13H2, пл. 1 лабораторной выплавки. Результаты испытаний механических свойств стали 15X13H2, пл. 1, по сравнению со сталью 20X13, приведены на рисунке 3.7.

После термообработки по режиму закалка от 1000 °C и отпуск при 660 °C сталь 15X13H2, пл. 1 лабораторной выплавки показала уровень механических свойств, соответствующий группе прочности C95 13 Cr (рисунок 3.7, а, б).

Испытания на ударный изгиб (рисунок 3.7, в) показали, что высокохромистая сталь, дополнительно легированная никелем, обладает более высоким сопротивлением хрупкому разрушению, по сравнению со сталью

20X13, пл. 1, и имеет значения ударной вязкости при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ на уровне 100 Дж/см^2 .

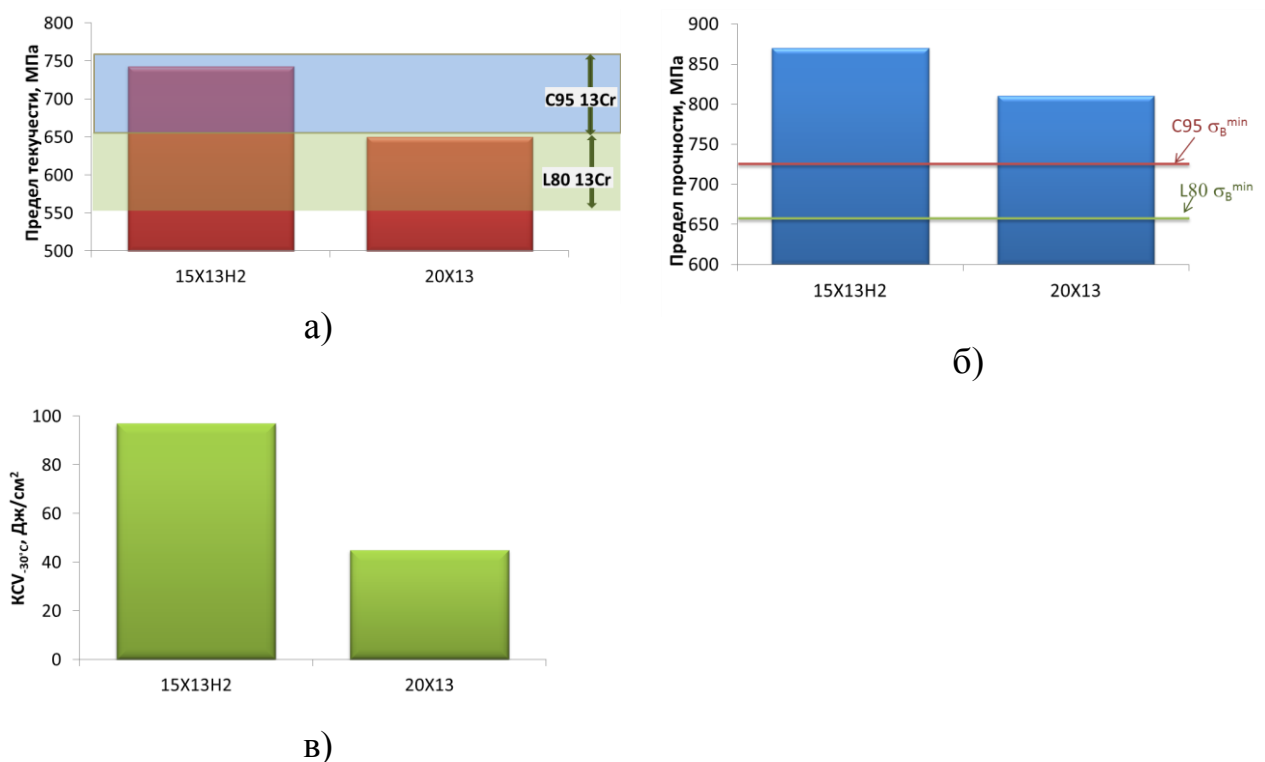


Рисунок 3.7 – Результаты испытаний механических свойств сталей 15X13H2, пл. 1 (режим термической обработки: закалка от $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе и отпуск при $660\text{ }^{\circ}\text{C}$) и 20X13, пл. 1 (режим термической обработки: закалка от $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе и отпуск при $670\text{ }^{\circ}\text{C}$): а - предел текучести; б - предел прочности; в - ударная вязкость при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Также проведены исследования влияния температуры аустенитизации в интервале от 740 до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ на положение интервала мартенситного превращения (рисунок 3.8). При увеличении температуры нагрева стали 15X13H2, пл. 2 в МКИ ($A_{c1} = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$; $A_{c3} = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$) температура образования мартенсита (при последующем охлаждении на воздухе) снижается, что может быть связано с растворением карбидов и увеличением содержания углерода в аустените.

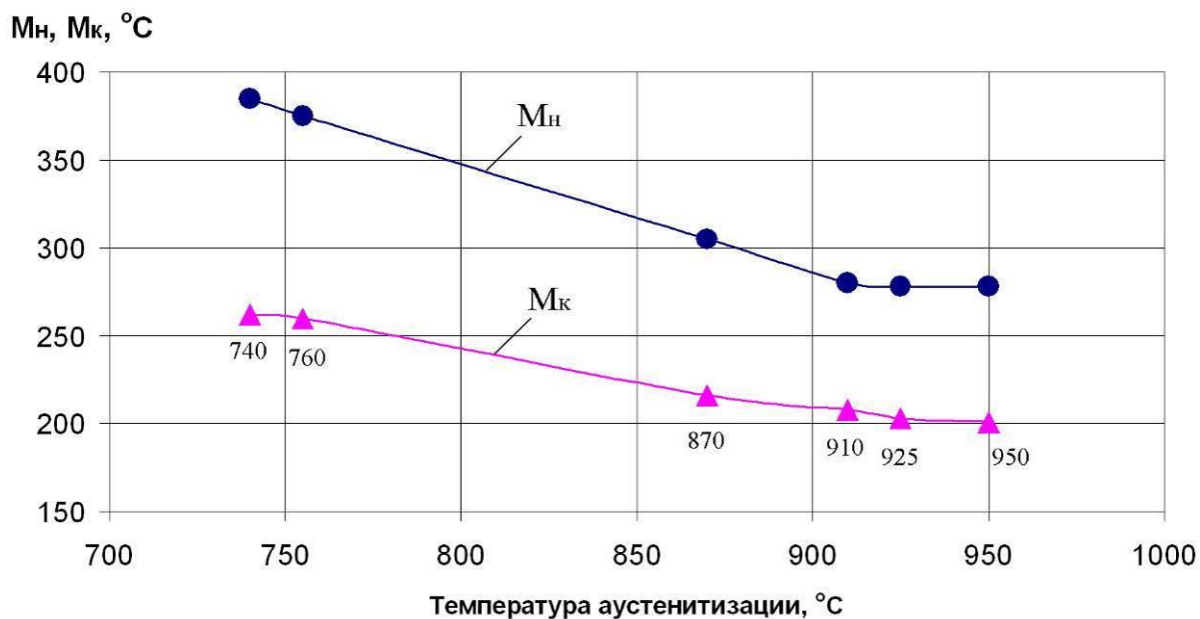


Рисунок 3.8 – Влияние температуры аустенитизации на положение интервала мартенситного превращения стали 15X13H2, пл. 2. Охлаждение образцов проводили на воздухе

Для определения закономерности изменения комплекса механических свойств при различных режимах термообработки было изучено влияние температуры отпуска на твердость стали в широком интервале (от 600 до 820 °C), включающем нагрев в МКИ (рисунок 3.9).

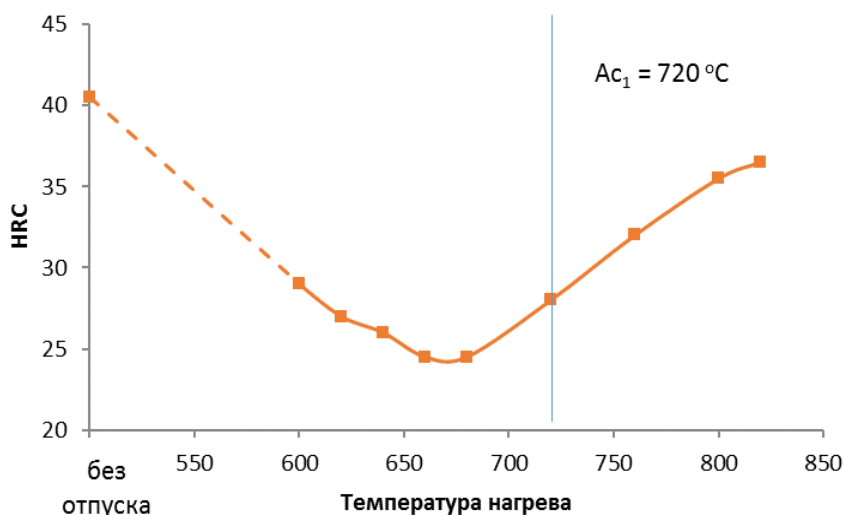


Рисунок 3.9 – Влияние температуры отпуска на твердость стали марки 15X13H2, пл. 2 (исходное состояние – закалка от температуры 1000 °C)

При температурах отпуска от 600 до ~ 680 °С происходит снижение твердости, связанное с процессом распада мартенсита. После нагрева до температуры выше 680 °С твердость начинает увеличиваться. Это свидетельствует о переходе через критическую точку A_{c1} и формировании в структуре при охлаждении «свежего» мартенсита, что подтверждается исследованиями микроструктуры (рисунок 3.10, а). Повышение температуры нагрева до точки A_{c3} (810 °С) способствует увеличению количества «свежего» мартенсита и снижению объемной доли феррита (рисунок 3.10, б-г), что приводит к дальнейшему повышению твердости. Таким образом, для стали марки 15X13H2, пл. 3 температура ~ 680 °С является максимальной, при нагреве до которой происходит процесс разупрочнения при отпуске.

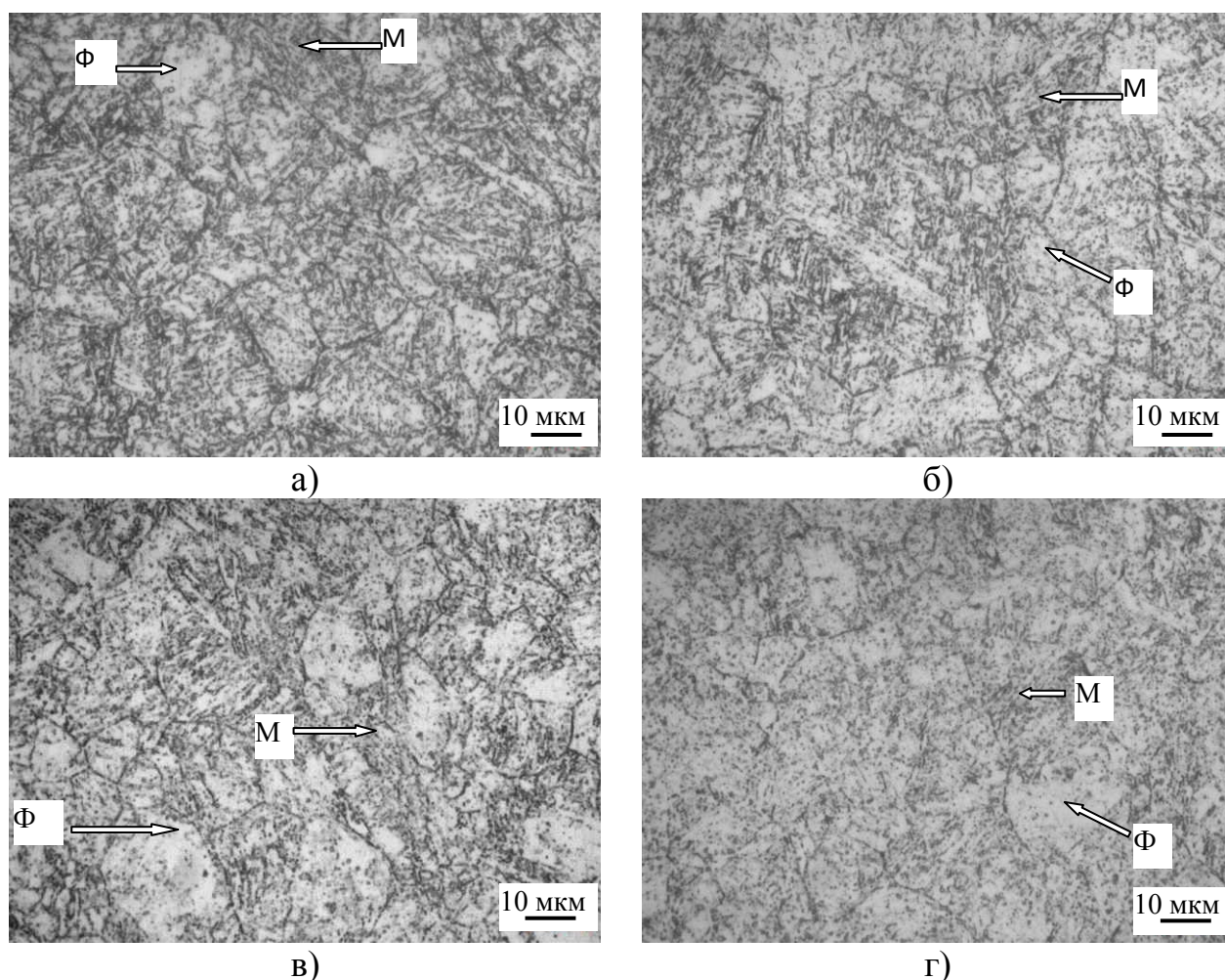
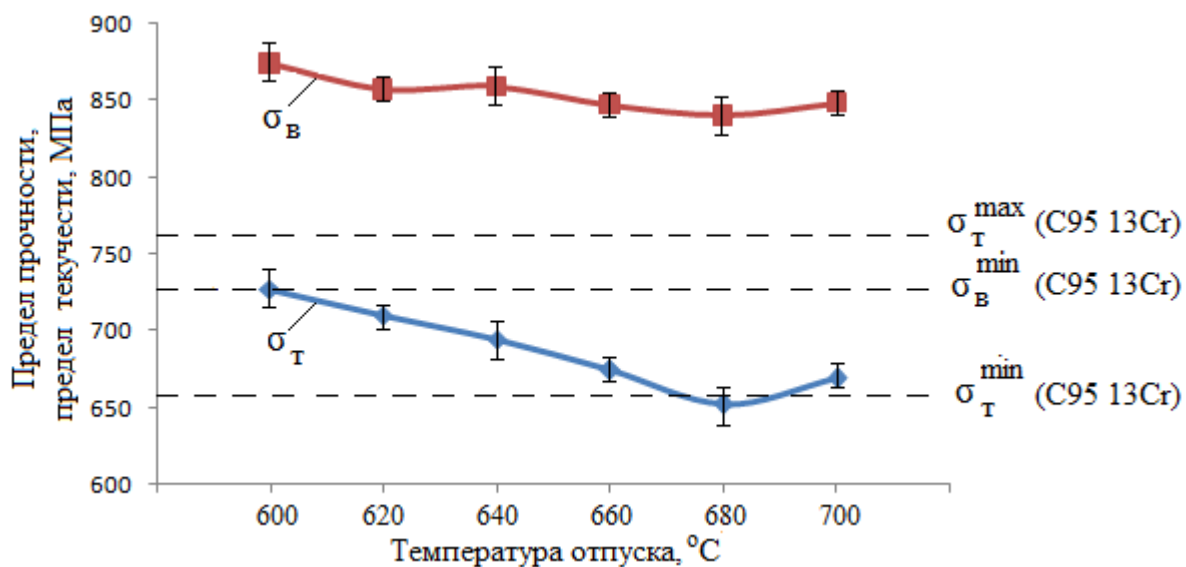
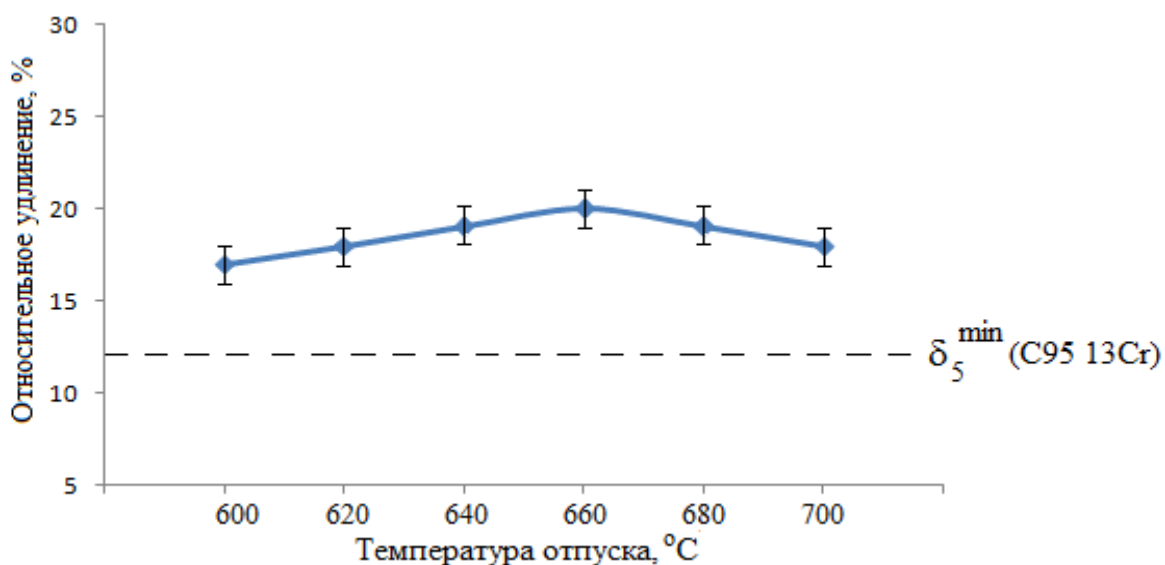


Рисунок 3.10 – Микроструктура стали марки 15X13H2, пл. 3 после закалки от 950 °С и нагрева в МКИ до температур (°С): 720 (а), 760 (б), 800 (в) и 820 (г)

Влияние температуры отпуска на прочностные свойства стали марки 15X13H2, пл. 3 приведены на рисунке 3.11 (исходное состояние – закалка от 950 °C).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Влияние температуры нагрева на прочностные (а) и пластические (б) свойства стали марки 15X13H2, пл. 3. Исходное состояние – закалка от 950 °C, охлаждение на воздухе. Пунктирной линией обозначены минимальные и максимальные пределы механических свойств для группы прочности C95 13Cr

При отпуске в интервале температур от 600 до 660 °С прочностные свойства соответствуют группе прочности С95 13Cr (предел текучести от 655 до 758 МПа, предел прочности не менее 724 МПа). При увеличении температуры нагрева до 700 °С наблюдается тенденция к повышению прочностных свойств, что связано с началом $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения. Максимальный уровень пластических свойств имеет место после отпуска при температуре 660 °С.

Для изучения закономерностей формирования механических свойств исследуемой стали было установлено влияние температуры нагрева в МКИ и последующего отпуска на данные характеристики (рисунок 3.12). Образцы закаливали от температуры 950 °С с охлаждением на воздухе, а затем подвергали повторной закалке из МКИ в интервале температур от 730 до 790 °С и окончательному отпуску при температурах от 600 до 660 °С.

При повышении температуры нагрева в МКИ прочностные свойства (σ_b , σ_T) увеличиваются, а пластические характеристики (δ , Ψ) снижаются.

Ударная вязкость KCV_{-60 °С} при повышении температуры нагрева от 730 до 760 °С незначительно возрастает, а при дальнейшем повышении температуры нагрева до 790 °С снижается. Падение ударной вязкости при температуре нагрева в МКИ от 760 до 790 °С тем более заметно, чем ниже температура окончательного отпуска (600 и 630 °С). При температуре окончательного отпуска 660 °С ударная вязкость при минус 60 °С практически не зависит от температуры нагрева в МКИ и находится на одном уровне (приблизительно 160 Дж/см²).

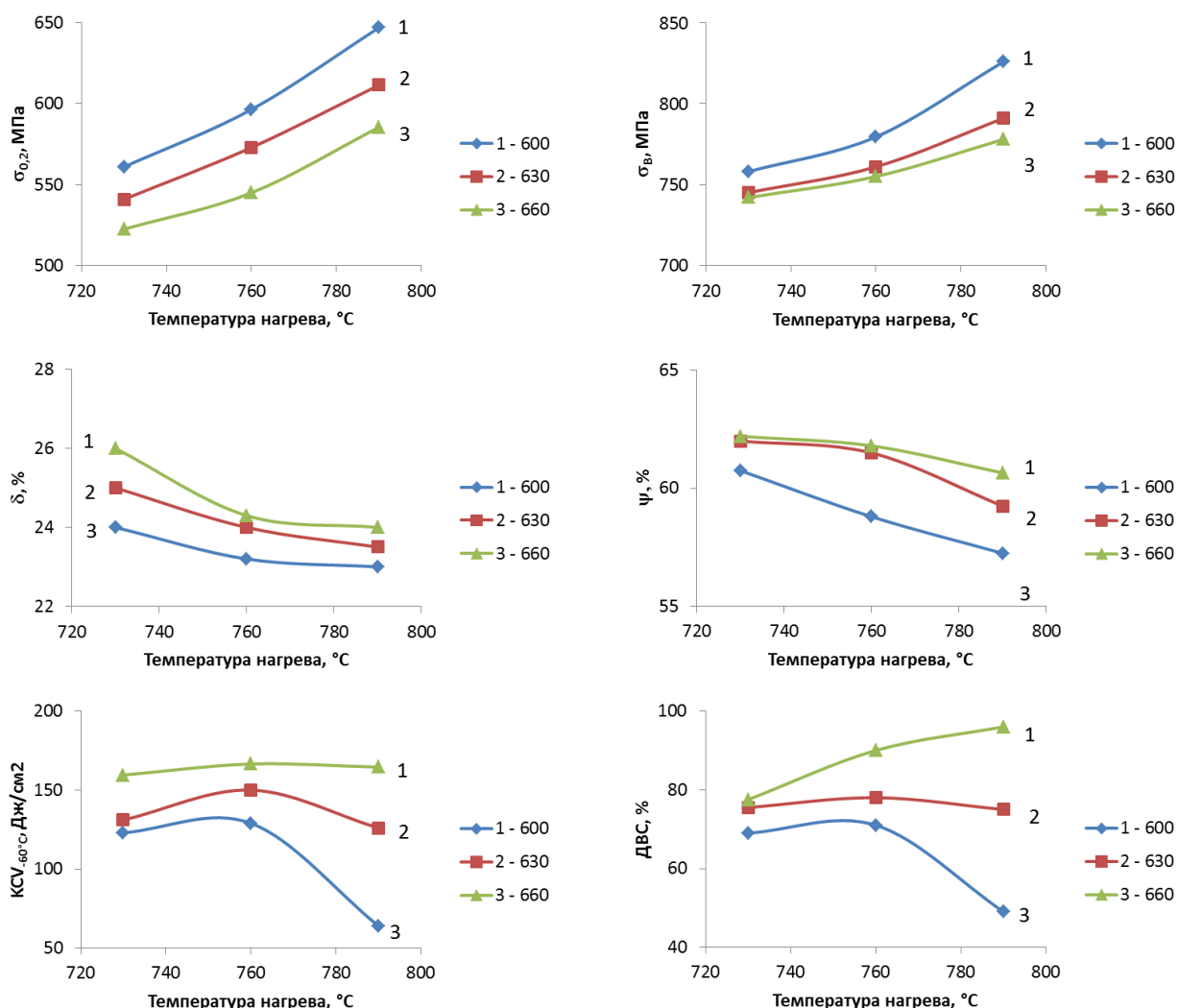


Рисунок 3.12 – Влияние температур нагрева в МКИ и окончательного отпуска на механические свойства стали марки 15X13H2, пл. 3 (лабораторная термообработка). Исходное состояние – закалка от 950 °С, температура (°С) окончательного отпуска указана на рисунках (кривые 1, 2, 3)

На основании полученных результатов были опробованы режимы термической обработки как с однократной, так и с двукратной закалкой (охлаждение при закалке и после отпуска во всех случаях проводили на воздухе; продолжительность нагрева под закалку и отпуск составляла, соответственно, 1 и 2 ч).

Результаты испытаний механических свойств исследуемой стали приведены в таблице 3.3. После однократной закалки и отпуска при температуре 685 °С обеспечиваются прочностные свойства, соответствующие группе прочности L80 13Cr, а также требованиям ТУ 14-ЗР-114-2011 к ударной вязкости при температуре испытания 0 °С. Однако требования по ударной вязкости для хладостойкого исполнения ($KCV_{-60^{\circ}C}$ не менее 50 Дж/см²) не выполняются.

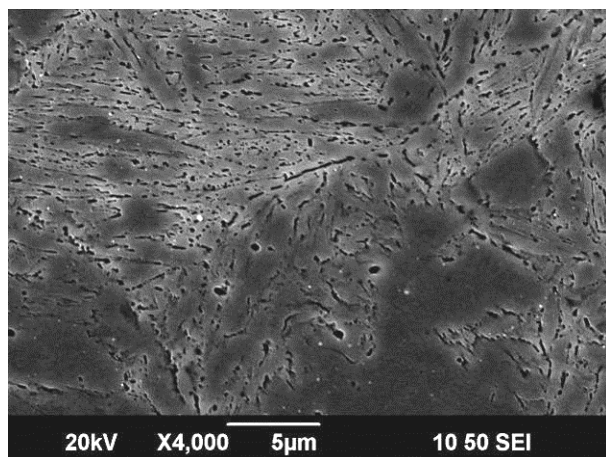
Режим термообработки с двукратной закалкой (2-я закалка от температуры 760 °С, соответствующих двухфазной $\alpha+\gamma$ области) обеспечивает прочностные свойства, соответствующие группе прочности L80 13Cr. Также при этом существенно возросли значения ударной вязкости при отрицательных температурах (таблица 3.3) и выполняются требования по величине $KCV_{-60^{\circ}C}$ (не менее 50 Дж/см² для хладостойкого исполнения).

Таблица 3.3 - Механические свойства стали марки 15X13H2, пл. 2 после термообработки в лабораторных условиях на группу прочности L80 13Cr

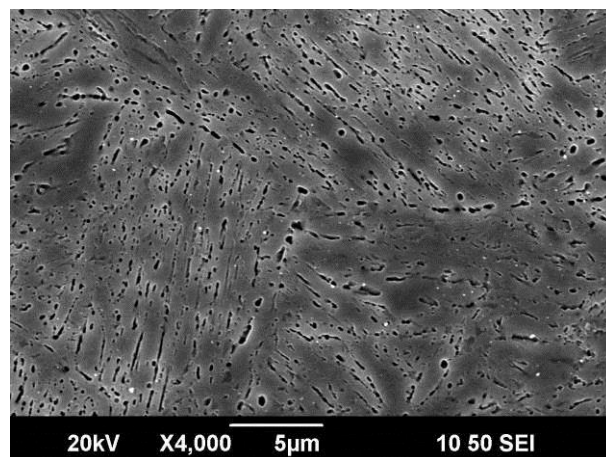
Режим термообработки	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	δ , %	KCV, Дж/см ²		
				0°С	-30°С	-60°С
Закалка 950°С 1 час Отпуск 650°С 2 часа	893	662	23	105	44	21
Закалка 950°С 1 час Отпуск 685°С 2 часа	803	610	26	130	65	34
Закалка 950°С 1 час Закалка 740°С 2 часа Отпуск 630°С 2 часа	823	593	23	140	89	58
Закалка 950°С 1 час Закалка 760°С 2 часа Отпуск 625°С 2 часа	819	581	25	171	110	68

Микроструктура стали 15X13H2, пл. 2 после лабораторной термообработки по режимам однократной и двукратной закалки с последующим отпуском, приведенная на рисунке 3.13, представляет собой сорбит отпуска. Карбидная фаза наблюдается, в основном, по границам бывших мартенситных реек и бывших аустенитных зерен. Микроструктура

после термической обработки по режимам с двойной закалкой (рисунок 3.13, б) более дисперсная, с более равномерным распределением карбидной фазы. Связано это с измельчением аустенитного зерна за счет частичной фазовой перекристаллизации при нагреве стали в МКИ.



а)
закалка 950°C 1 час,
отпуск 650°C 2 часа



б)
закалка 950°C 1 час,
закалка 740°C 2 часа
отпуск 630°C 2 часа

Рисунок 3.13 – Микроструктура стали 15X13H2, пл. 2 после лабораторной термообработки по различным режимам (РЭМ)

Таким образом, лабораторные исследования показали перспективность использования экономнолегированной стали марки 15X13H2 для изготовления обсадных труб и НКТ группы прочности L80 13Cr в хладостойком исполнении. При этом термическая обработка должна включать двукратную закалку (с нагревом в двухфазную $\alpha+\gamma$ область).

3.3 Исследование влияния режимов термической обработки на механические свойства сталей типа «супер-хром»

3.3.1 Влияние углерода, никеля и молибдена на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей

При отпуске высокохромистых сталей 20X13, пл. 2, 15X13H2, пл. 3 и 02X13H4M, пл. 2, закаленных от 950 или 1000 °С, не легированных сильными карбидообразующими элементами, наблюдается малое вторичное твердение при температуре 500 °С (рисунок 3.14). Дальнейшее падение твердости, вероятно, связано с тем, что карбид Cr_7C_3 трансформируется в карбид Cr_{23}C_6 [18].

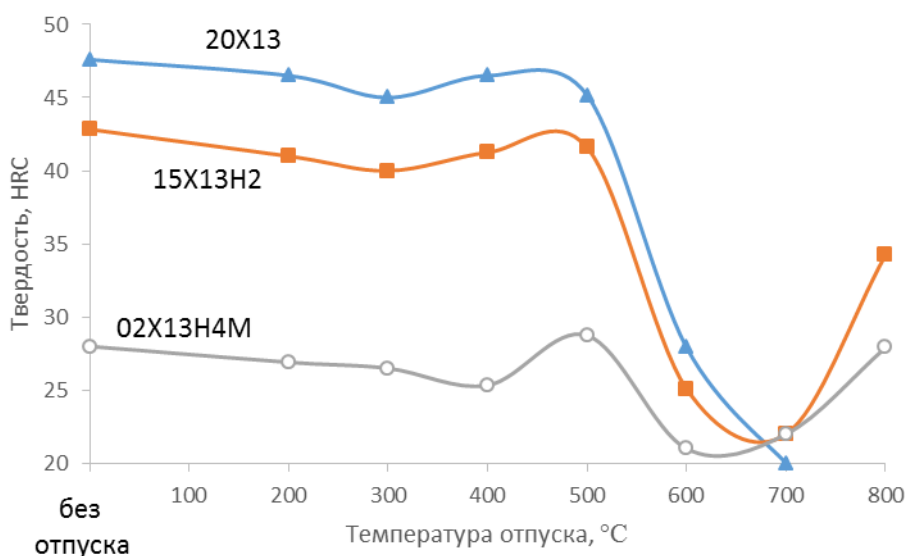


Рисунок 3.14 – Влияние температуры отпуска на твердость высокохромистых сталей мартенситного класса

Стали марок 02X13H4M и 02X13H5M2 выбраны в качестве объекта исследования потому, что они являются аналогами наиболее известных и распространенных сталей данного класса (соответственно НР-1 и НР-2) [5]. Сталь марки 02X13H5M2 отличается от стали 02X13H4M повышенным содержанием никеля и молибдена, что обеспечивает возможность её эксплуатации в средах с повышенным содержанием H_2S и при более высоких температурах.

Твердость стали 02Х13Н5М2 после закалки на воздухе значительно выше, чем твердость образцов, закаливаемых в воду (рисунок 3.15). Это связано, вероятно, с перераспределением углерода и выделением в области 800-600 °С карбидов, которые при охлаждении на воздухе, успевают образоваться.

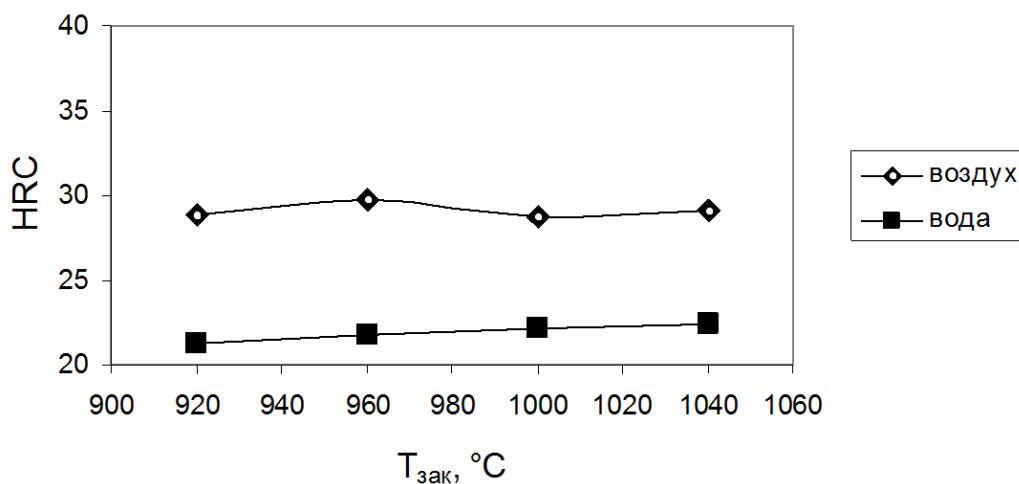
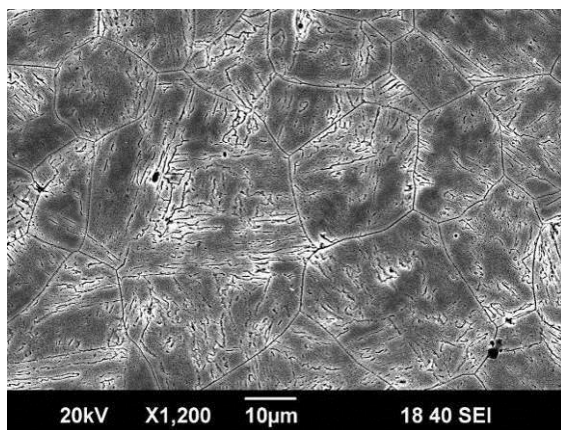
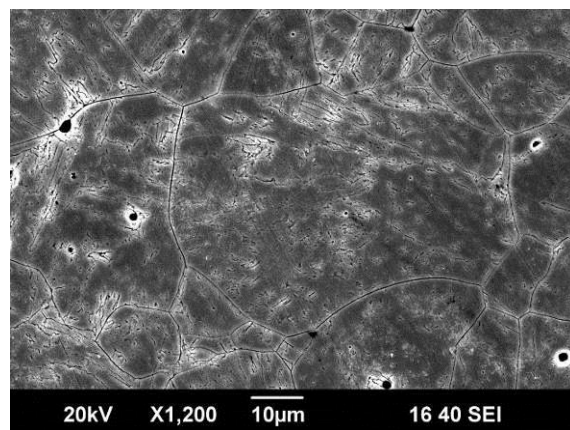


Рисунок 3.15 – Влияние среды закалочного охлаждения на твердость стали 02Х13Н5М2, пл. 1.

Это подтверждается микроструктурными исследованиями: после охлаждения на воздухе между реек мартенсита видны карбиды, которых значительно меньше в микроструктуре, полученной после закалочного охлаждения в воду (рисунок 3.16)



а)



б)

Рисунок 3.16 – Микроструктура стали 02Х13Н5М2, закаленной от 980 °С на воздухе (а) и в воду (б), РЭМ

Различие в структуре закаленной стали 02X13H5M2 при разном закалочном охлаждении сказывается на механических свойствах и после последующего высокого отпуска (таблица 3.4). При использовании водного закалочного охлаждения ударная вязкость снижается почти в два раза по сравнению с воздушным закалочным охлаждением.

Таблица 3.4 – Механические свойства стали 02X13H5M2, пл. 2 после термической обработки по разным режимам

Марка стали	Режим термообработки, (закалка + отпуск, °C)	$\sigma_{0,6}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	KCV _{-60°C} , Дж/см ²
02X13H5M2, пл. 2	980, воздух + 650	680	850	26	155
	980, вода + 650	710	845	26	80

На рисунке 3.17 приведено влияние температуры нагрева под закалку (охлаждение на спокойном воздухе) на твердость исследуемых сталей. Видно, что для стали 02X13H4M с повышением температуры нагрева под закалку от 920 до 960 °C твердость существенно не изменяется, но при дальнейшем повышении температуры твердость снижается до 27 HRC. Это связано с растворением карбидной фазы, ростом зерна и, вероятно, большим количеством остаточного аустенита. Твердость стали 02X13H5M2, дополнительно легированной титаном, с повышением температуры закалки от 920 до 1040 °C не изменяется и находится в интервале 29...30 HRC.

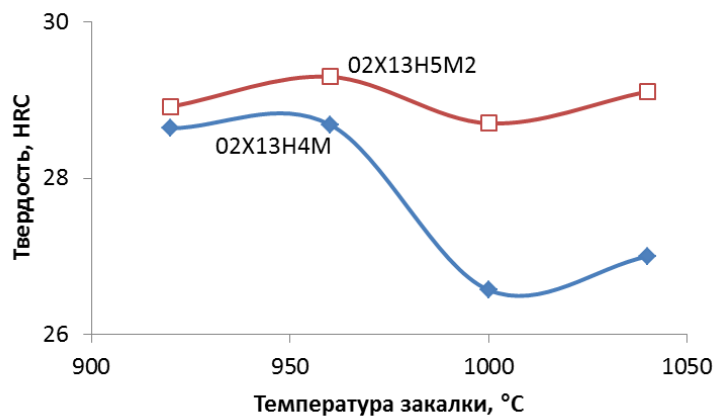


Рисунок 3.17 – Влияние температуры закалки на твердость сталей 02X13H4M, пл. 1 и 02X13H5M2, пл. 1.

Также в ходе микроструктурных исследований было установлено, что стали проявляют разную склонность к росту зерна при повышении температуры нагрева под закалку (рисунок 3.18). Наибольшей склонностью к росту зерна при нагреве обладает сталь 02X13H4M – средний условный диаметр зерна, определенный по ГОСТ 5639-82, увеличивается от 30 мкм (балл зерна 6...7) при закалке от 960 °C до 55 мкм (балл зерна 5) при закалке от 1050 °C.

Сталь 02X13H5M2 проявила себя менее склонной к росту размера зерна – при аналогичном повышении температуры закалки средний диаметр зерна изменяется от 14 мкм (балл зерна 9) до 30 мкм (балл зерна 6...7).

Такое различие в поведении связано с дополнительным легированием титаном, способствующим формированию мелкозернистой структуры.

Микроструктура исследуемых сталей после закалки на воздухе представляет собой реечный мартенсит, характерный для низкоуглеродистых сталей мартенситного класса.

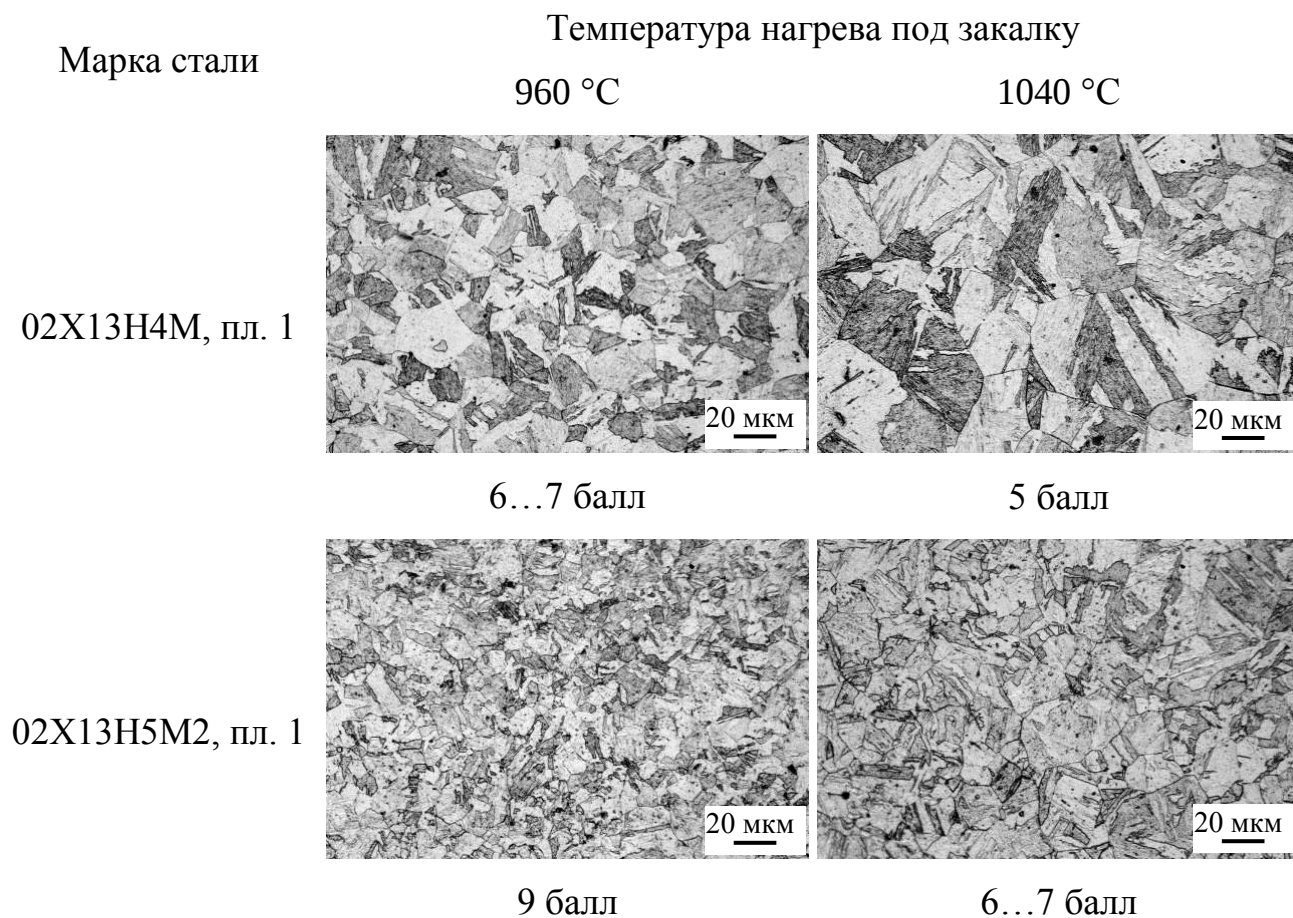
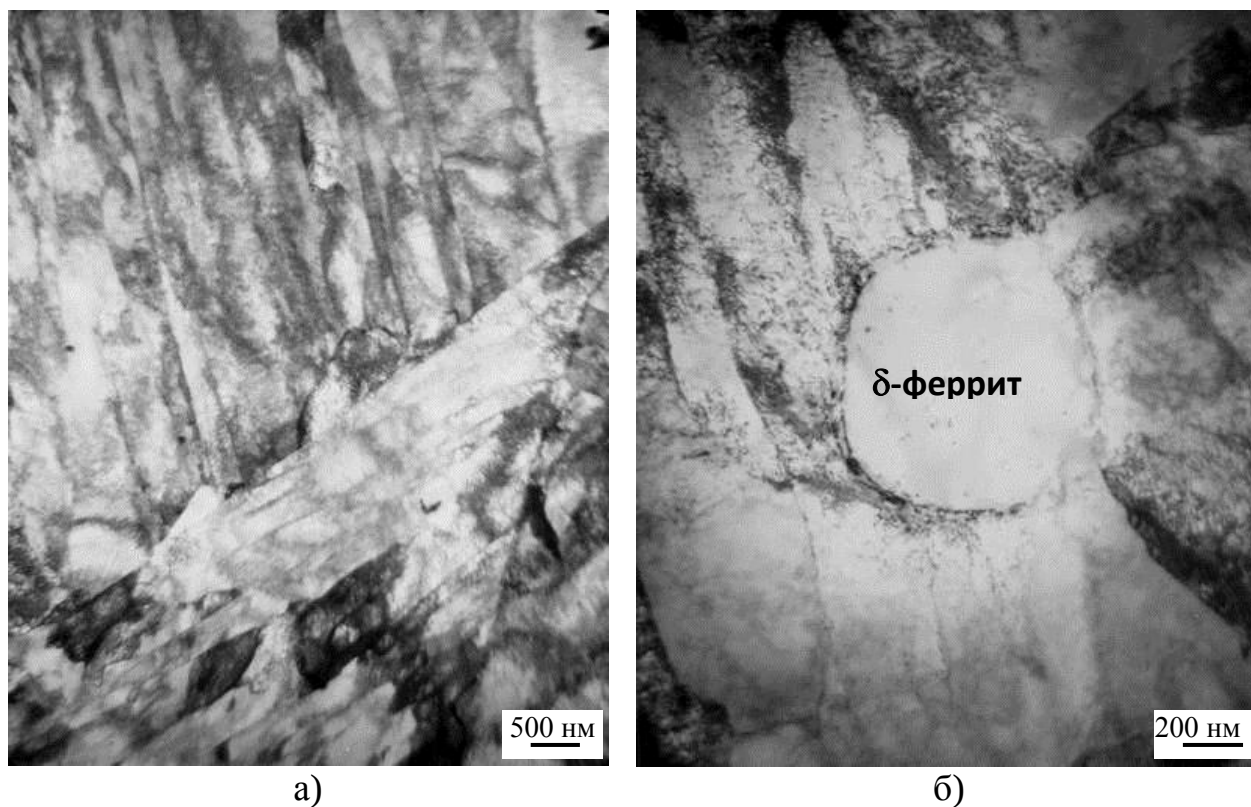


Рисунок 3.18 – Микроструктура и размер зерна сталей типа «супер-хром» после закалки на воздухе от температур 960 и 1040 °C

Также в микроструктуре стали 02X13H5M2 после закалки от 1000 °C обнаружен δ -феррит в незначительном количестве (рисунок 3.19).



а) б)
Рисунок 3.19 – Микроструктура стали 02X13H5M2, пл. 2 после закалки на спокойном воздухе от 960 °С (ПЭМ)

Влияние температуры отпуска на твердость исследуемых сталей, закаленных от температуры 1000 °С, показано на рисунок 3.20. В зависимости от легирования стали проявляют различную склонность к дисперсионному твердению при отпуске. В наименьшей степени этот эффект проявляется для стали 02X13H4M, у которой наблюдается небольшой пик твердости или замедление её падения после отпуска при 500...550 °С. Для стали 02X13H5M2, дополнительно легированной титаном, пик дисперсионного упрочнения после отпуска при 550 °С значительно больше, что связано с выделением карбидов/карбонитридов титана $Ti(C, N)$ [126].

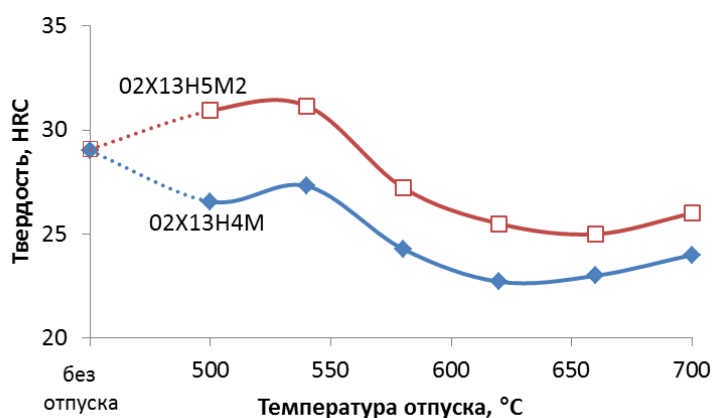
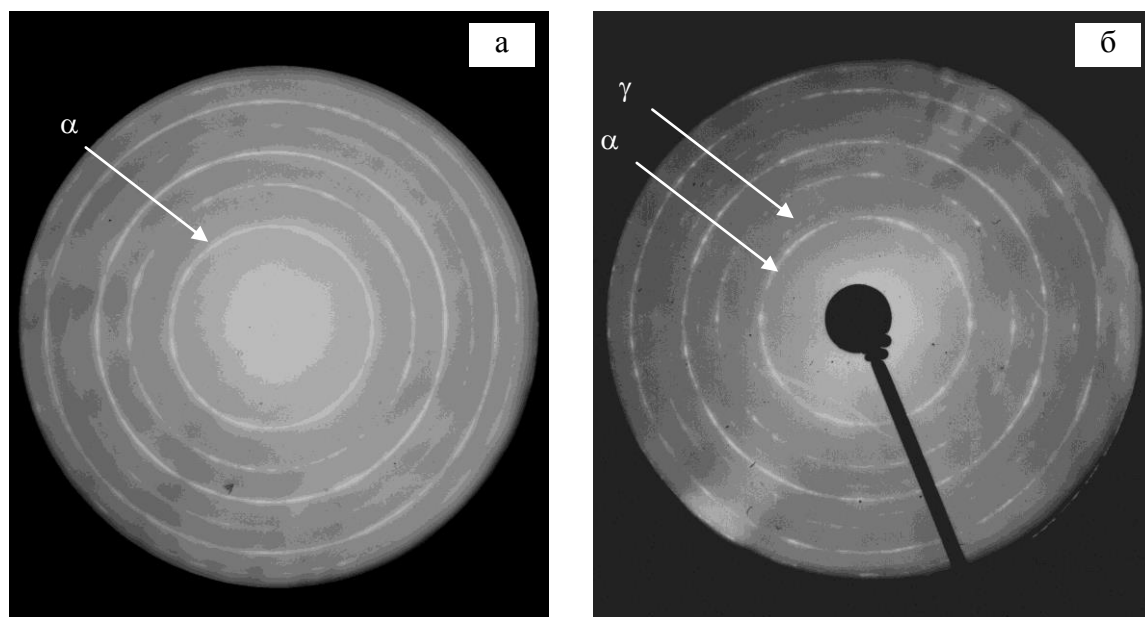


Рисунок 3.20 – Влияние температуры отпуска на твердость сталей марок 02X13H4M, пл. 1 и 02X13H5M2, пл. 1 типа «супер-хром».

Анализ кольцевых электронограмм стали 02X13H5M2, пл. 2 после закалки от 980°C и отпуска при 620 °C показал, что в структуре присутствует остаточный аустенит, которого не наблюдалось после закалки (рисунки 3.21 и 3.22).



закалка
от температуры 980 °C

закалка от температуры 980 °C и
отпуск при 620 °C, 1 час

Рисунок 3.21 – Кольцевые электронограммы стали марки 02X13H5M2, пл. 2 после различных режимов термической обработки (указаны на рисунке)

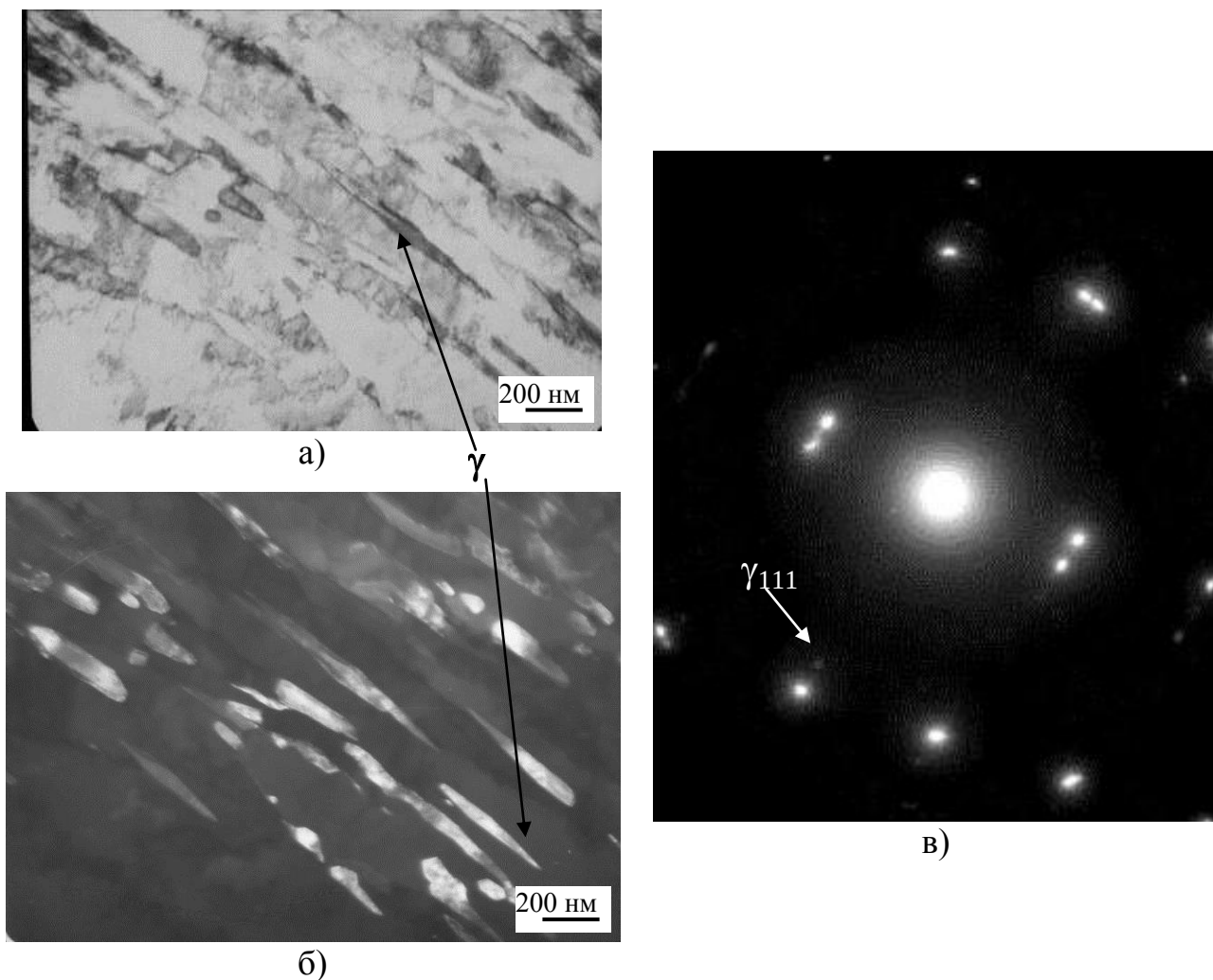


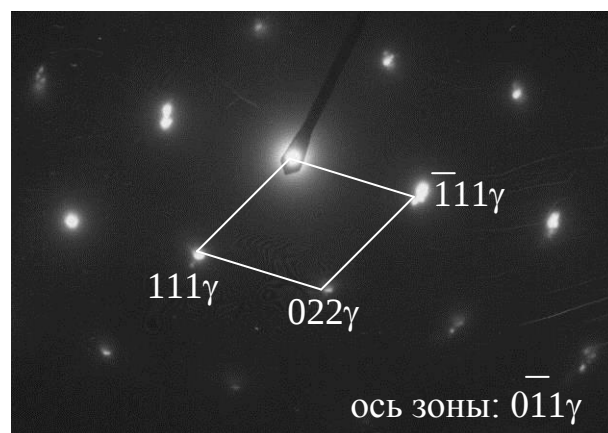
Рисунок 3.22 – Остаточный аустенит в стали марки 02X13H5M2, пл. 2 после закалки на спокойном воздухе от 980 °С и отпуска при 620 °С (1 час);

а - светлопольное изображение; б - электронограмма; в - темнопольное изображение в свете рефлекса 111_{γ}

После нагрева в МКИ (700 °С) с последующим охлаждением на воздухе по границам бывших мартенситных реек наблюдается наличие остаточного аустенита (рисунок 3.23).



а)



б)

Рисунок 3.23 – Микроструктура стали 02X13H5M2, пл. 2 после закалки на спокойном воздухе от 980 °С и нагрева на 700 °С (1 час) с последующим охлаждением на воздухе.

а – светлостовное изображение; б – электронограмма

Результаты испытаний механических свойств сталей 02X13H4M и 02X13H5M2 в закаленном и отпущенном состоянии приведены на рисунке 3.24. Значения предела текучести составляют 840...850 МПа и имеют место достаточно высокие пластические свойства ($\delta \sim 12\%$, $\psi \sim 60\%$). После отпуска при температурах от 580 до 650 °С сталь 02X13H5M2 обладает большей прочностью, что связано с дополнительным упрочнением карбонитридом титана $Ti(C, N)$.

Изменение механических свойств исследуемых сталей при последующем отпуске зависит от степени их легированности. Для стали 02X13H4M разупрочнение происходит при температуре отпуска 660 °С. Однако при дальнейшем повышении температуры до 700 °С прочностные

свойства вновь увеличиваются, что, связано с нагревом в межкритический интервал $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения.

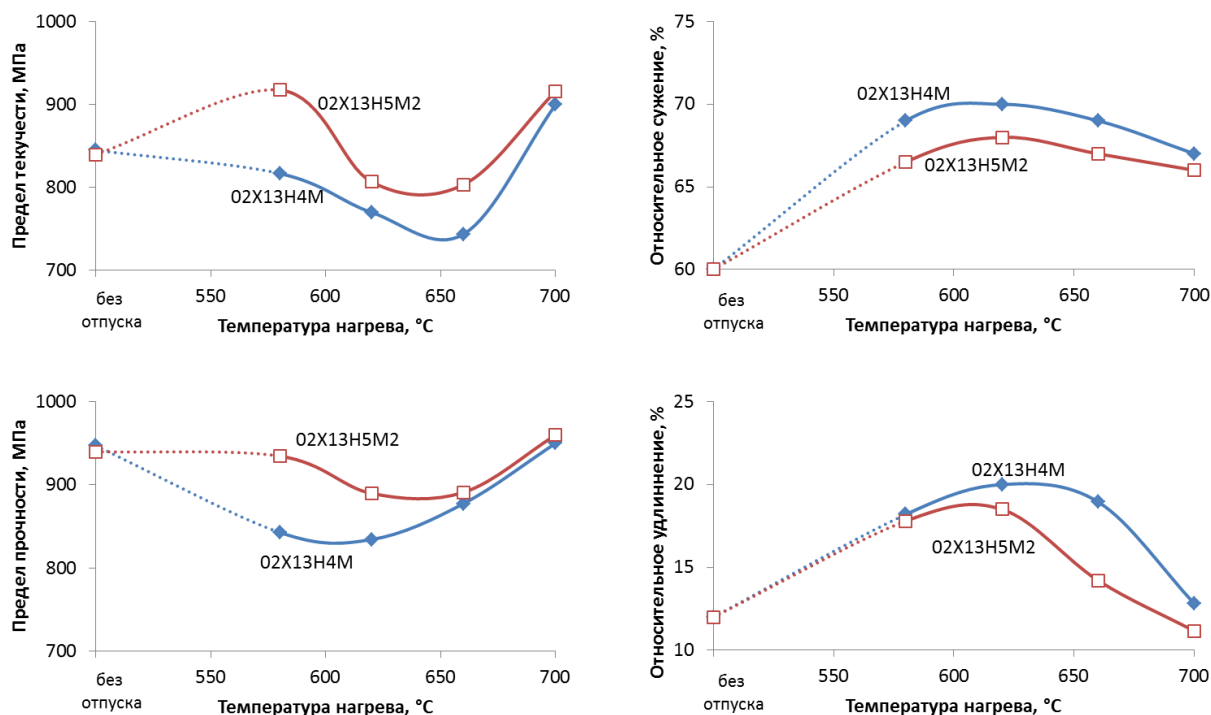


Рисунок 3.24 – Влияние температуры отпуска на механические свойства сталей 02X13H4M, пл. 1 и 02X13H5M2, пл. 1. Исходное состояние – закалка от 1000 °С с охлаждением на воздухе

Особенностью исследуемых сталей является то, что у большинства из них после отпуска при температурах 680...700 °С наблюдается повышение прочностных свойств по сравнению с отпуском при более низких температурах. Это, очевидно, является результатом нагрева в межкритический интервал температур (A_{C1} - A_{C3}) и, как следствие, образованием неотпущенного мартенсита. Наличие этой нестабильной структурной составляющей может оказать отрицательное влияние на коррозионные свойства сталей. Поэтому температура окончательного отпуска должна назначаться таким образом, чтобы она была ниже точки A_{C1} .

3.3.2 Влияние дополнительного легирования титаном и ниобием на прочностные и вязкопластические свойства высокохромистых сталей

Для исследования влияния карбидообразующих элементов (титана и ниобия) были выплавлены стали марок 02X13H5M2T и 04X13H5M2Б.

В стали 02X13H5M2T содержание титана увеличено с 0,020-0,090 % до 0,23 %. Сталь 04X13H5M2Б, пл. 2 не содержит титана, однако с целью повышения прочностных свойств дополнительно легирована ниобием в количестве 0,045 % и ванадием в количестве 0,040 %.

Микроструктура стали 02X13H5M2T после закалки на воздухе, приведенная на рисунке 3.25, представляет собой реечный мартенсит, характерный для низкоуглеродистых мартенситностареющих сталей. По склонности к росту зерна сталь 02X13H5M2T аналогична стали 02X13H5M2.

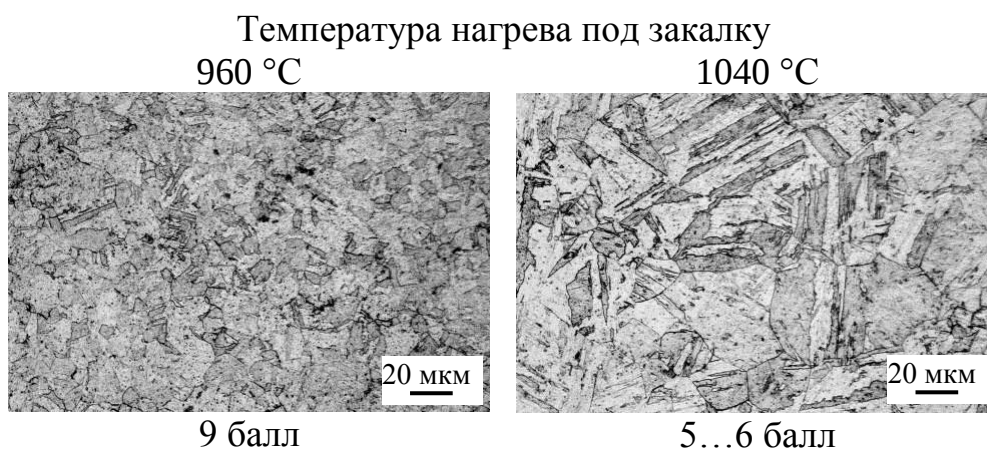


Рисунок 3.25 – Микроструктура и размер зерна стали 02X13H5M2T после закалки на воздухе от температур: 960 и 1040 °C

Твердость закаленной стали 02X13H5M2T с повышением температуры закалки от 920 до 1040 °C существенно не изменяется и находится в интервале 27...30 HRC.

Влияние температуры отпуска на твердость исследуемых сталей, закаленных от температуры 1000 °C, показано на рисунке 3.26. В зависимости от легирования стали проявляют различную склонность к дисперсионному твердению при отпуске. У стали 02X13H5M2T (0,23 % Ti) наблюдаемый пик вторичной твердости, приходящийся на температуру отпуска 550 °C, проявляется в значительно большей степени, чем для стали 02X13H5M2

(0,09 % Ti), что связано с большим количеством образовавшегося карбонитрида титана или G-фазы [63]. При дальнейшем повышении температуры отпуска у обеих сталей происходит снижение твердости, связанное с коагуляцией упрочняющих фаз.

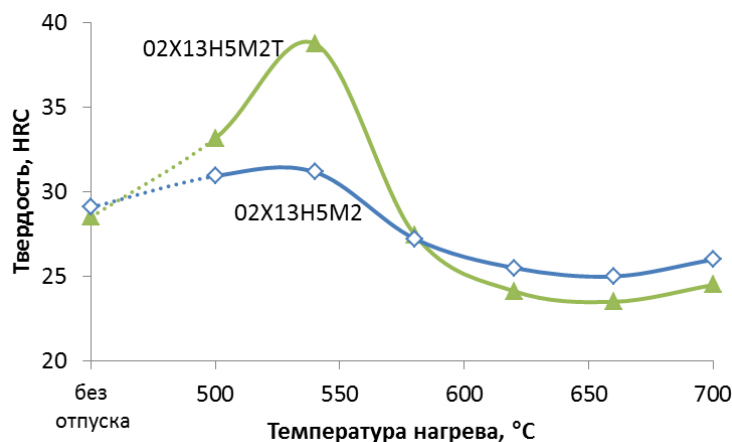


Рисунок 3.26 – Влияние температуры нагрева на твердость сталей 02X13H5M2T и 02X13H5M2, пл. 1

В отличие от стали 02X13H5M2T, сталь 04X13H5M2Б обладает большей отпускостойчивостью (рисунок 3.27).

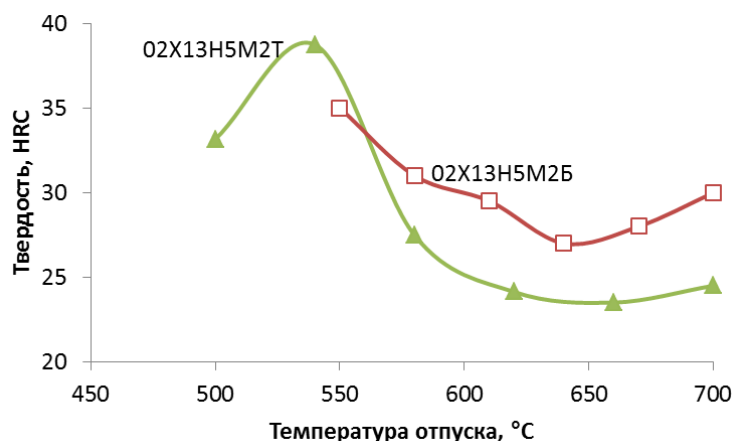


Рисунок 3.27 – Влияние температуры отпуска на твердость сталей 02X13H5M2T и 04X13H5M2Б, пл. 2

Результаты испытаний механических свойств в закаленном и отпущенном состоянии приведены на рисунке 3.28. Большая прочность стали 04X13H5M2Б, пл. 2 в закаленном состоянии обусловлена, вероятно, большим количеством углерода. Стоит заметить, что малоуглеродистый мартенсит имеет не только высокие пластические свойства ($\delta \sim 12\%$, $\psi \sim 60\%$), но и

высокую ударную вязкость. Например, ударная вязкость закаленной стали 04X13H5M2Б, пл. 1 при температуре испытания минус 60 °С составляет 155 Дж/см².

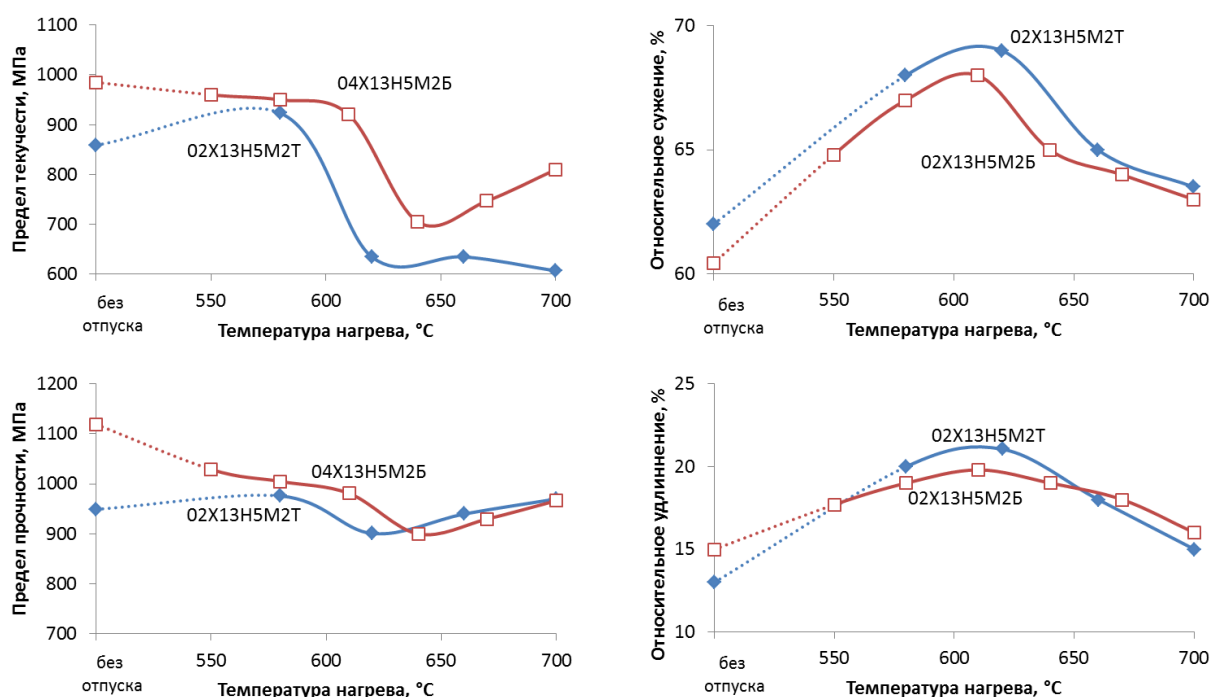


Рисунок 3.28 – Влияние температуры отпуска на механические свойства сталей 02X13H5M2Т и 04X13H5M2Б, пл. 2. Исходное состояние – закалка от 1000 °С с охлаждением на воздухе

После отпуска при 620 °С сталь марки 04X13H5M2Б сохраняет мартенситоподобную структуру (рисунок 3.29)

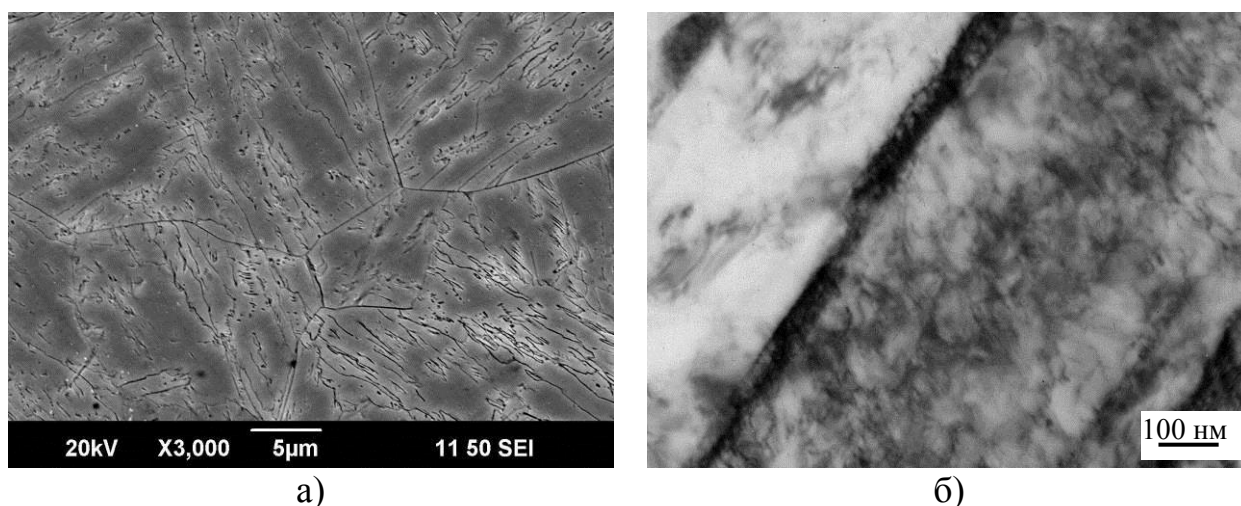
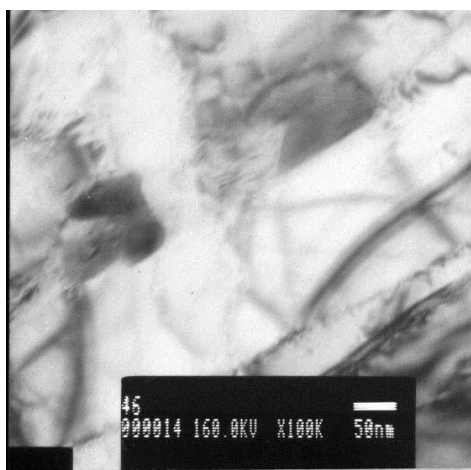


Рисунок 3.29 – Микроструктура стали марки 04X13H5M2Б, пл. 2 после закалки от 1000 °С и отпуска при 620 °С. а – РЭМ, б – ПЭМ.

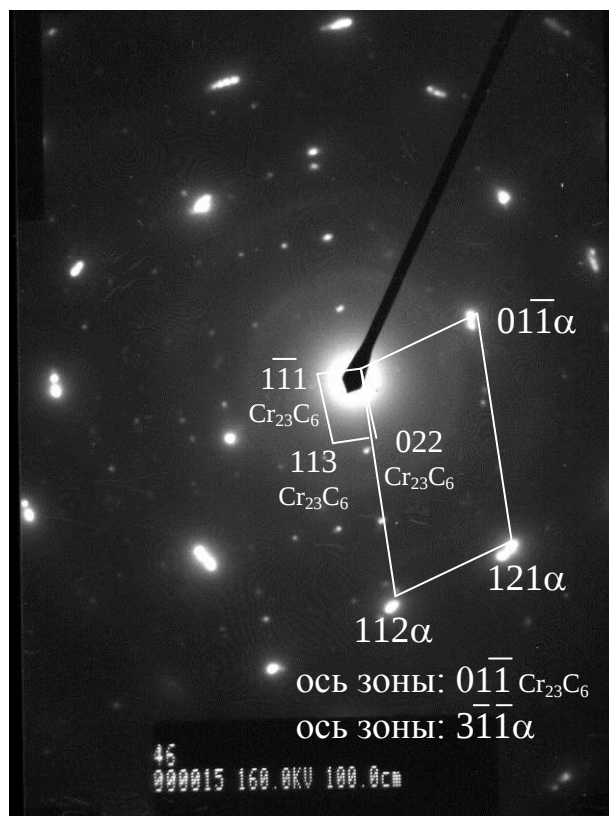
После нагрева на 700 °С с последующим охлаждением в стали 04X13H5M2Б наблюдаются карбиды Cr₂₃C₆ (рисунок 3.30).



а)



б)



б)

Рисунок 3.30 – Микроструктура стали марки 04X13H5M2Б, пл. 2 после закалки от 980 °С и нагрева на 700 °С с последующим охлаждением на воздухе: а- светлопольное изображение; б- электронограмма; в- темнопольное изображение в свете рефлекса $022_{Cr_{23}C_6}$

Кроме исследования режимов однократного отпуска на свойства сталей класса «супер-хром», было исследовано влияние двукратного нагрева/отпуска с нагревом в двухфазную $\alpha+\gamma$ область. Подобные режимы рекомендованы в стандарте NACE MR0175 для сталей данного класса как обеспечивающие максимальную коррозионную стойкость. Механические свойства исследуемых сталей, полученные после лабораторной термической обработки приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Механические свойства сталей 02X13H5M2, пл. 2 и 04X13H5M2Б, пл. 2 после термической обработки по режиму закалки с однократным и двукратным отпуском

Марка стали	T _{зак} , °C (20 мин)	T _{нагр} , °C (1 час)	σ _{0,6} , МПа	σ _B , МПа	δ, %	ψ, %	KCV _{-60°C} , Дж/см ²
02X13H5M2, пл. 2	980	650	680	850	26	69	155
		650 + 610	610	825	31	75	137
		700 + 610	760	870	31	74	135
04X13H5M2Б, пл. 1		650	820	950	23	68	85
		650 + 610	780	950	30	71	110
		700 + 610	850	950	29	72	105

Закалку проводили от 980 °C на воздухе, далее следовал либо отпуск при температуре 650 °C, либо нагрев до 700 °C, и окончательный отпуск при температуре 610 °C. Нагрев до температуры 700 °C соответствовал нагреву в нижнюю половину межкритического интервала температур.

Для обеих сталей дополнительный отпуск при 610 °C несколько понижает значения предел текучести и предела прочности. Термообработка по режиму двукратного отпуска с нагревом в межкритический интервал (режим 980 °C, воздух + 700 °C + 610 °C) позволяет повысить уровень прочностных свойств, не снижая вязкопластические характеристики.

Сталь 04X13H5M2Б, дополнительно легированная ниобием, показала большую отпускостойчивость.

3.3.3 Разработка экономнолегированных сталей типа «супер-хром»

Сталь марки 05X13H3МФТ с меньшим содержанием никеля и молибдена относительно стали марки 02X13H5M2 также проявила незначительную склонность к росту зерна – при повышении температуры

закалки от 960 °С до 1040 °С средний диаметр зерна изменяется от 14 мкм (балл зерна 9) до 18 мкм (балл зерна 8...9, рисунок 3.31). Такое поведение связано с содержанием в стали титана и ванадия – карбидообразующих элементов, способствующих формированию мелкозернистой структуры.

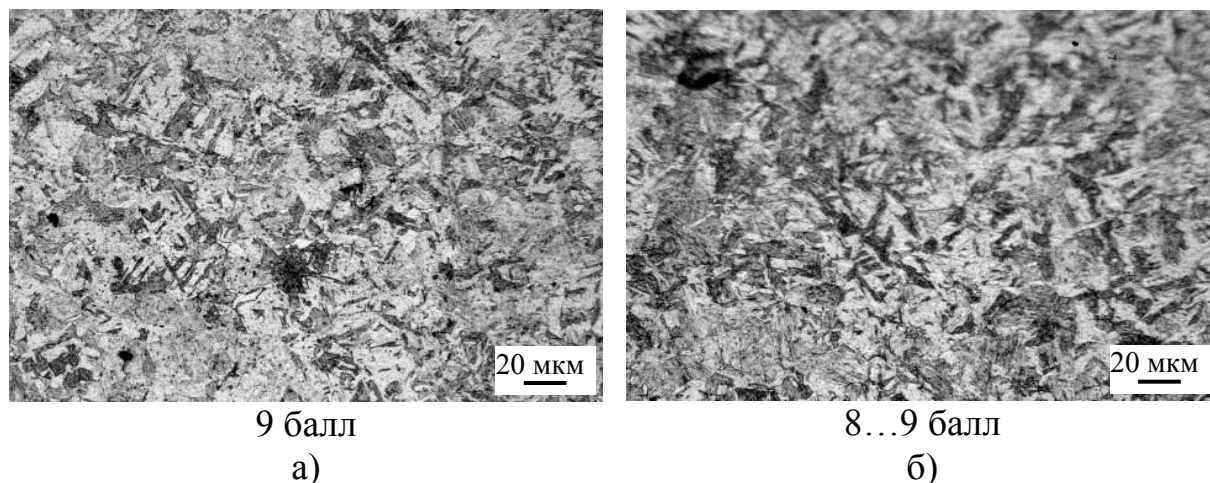


Рисунок 3.31 — Микроструктура и размер зерна стали 05X13H3MFT после закалки на воздухе от температур: 960 (а) и 1040 °С (б), $\times 500$.

Твердость стали 05X13H3MFT, закаленной на воздухе от температур 920-1040 °С, находится в интервале 34-35 HRC. У стали 05X13H3MFT прирост твердости при температуре 550 °С проявляется в значительно меньшей степени, чем у более легированных стали 02X13H5M2T, пл. 1 (рисунок 3.32). При дальнейшем повышении температуры отпуска происходит снижение твердости, связанное с коагуляцией упрочняющих фаз.

Для всех исследуемых сталей отпуск при температурах выше 650 °С соответствует, согласно данным таблице 1.2, нагреву в межкритический интервал температур (двухфазную $\alpha+\gamma$ область). Согласно [64] аустенит, образующийся в нижней половине двухфазной области, может либо стабилизироваться и сохраняться в структуре при комнатной температуре, либо превращаться при охлаждении в мартенсит.

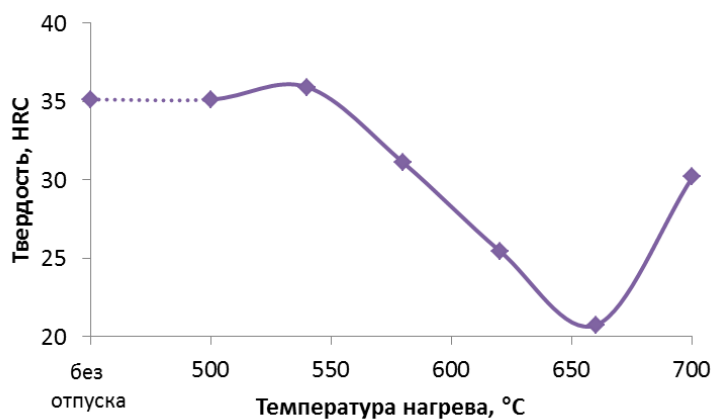


Рисунок 3.32 – Влияние температуры нагрева на твердость стали 05X13H3MФТ

В стали 05X13H3MФТ после отпуска на 620 °C карбиды выделяются в основном по границам бывших аустенитных зерен, а с повышением температуры отпуска до 700 °C происходит их частичное растворение (рисунок 3.33).

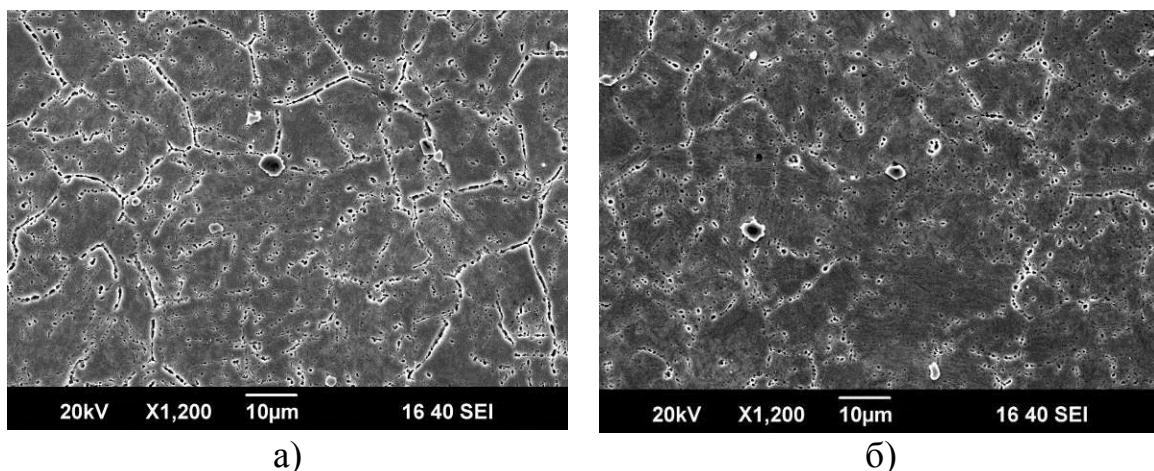


Рисунок 3.33 – Микроструктура стали 05X13H3MФТ после закалки от 1000 °C и отпуска при 620 °C (а) и 700 °C (б), РЭМ

Результаты испытаний механических свойств стали марки 05X13H3MФТ в закаленном и отпущенном состоянии приведены на рисунке 3.34. После закалки значения предела текучести и предел прочности стали марки 05X13H3MФТ ($\sigma_{0,6} = 900$ МПа, $\sigma_B = 1000$ МПа) выше аналогичных показателей для стали 02X13H5M2Т, пл. 1 ($\sigma_{0,6} = 850$ МПа,

$\sigma_B = 950$ МПа), что объясняется более высоким содержанием углерода в стали марки 05X13H3MФТ (таблица 2.2). При этом сохраняются достаточно высокие пластические свойства ($\delta \sim 12\%$, $\psi \sim 60\%$).

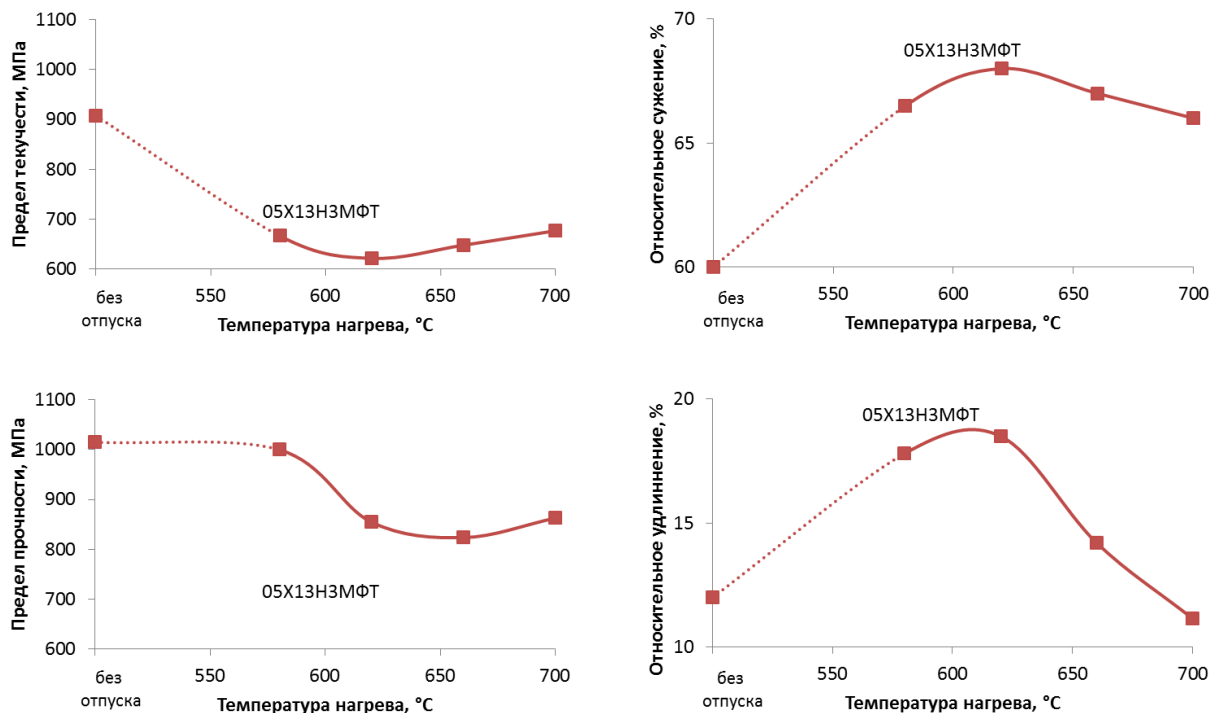
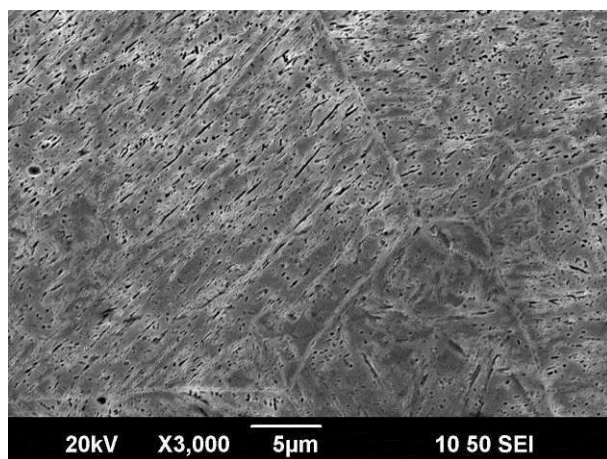


Рисунок 3.34 – Влияние отпуска на механические свойства сталей 05X13H3MФТ. Исходное состояние – закалка от 1000 °С с охлаждением на воздухе

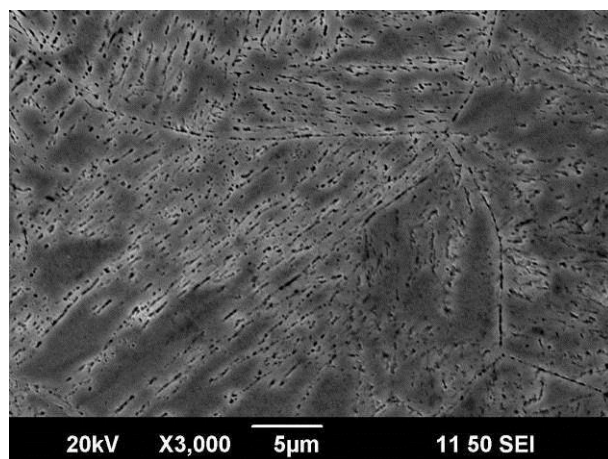
Для исследования влияния содержания молибдена на механические свойства были выплавлены стали марок 06X13H2Ф и 07X13H2МФ.

После закалки на воздухе от 980 °С и отпуска при температуре 620 °С в структуре стали 07X12H2МФ наблюдается «декорирование» реек бывшей мартенситной структуры высокодисперсными частицами выделившихся карбидов на основе хрома и интерметаллидных фаз (рисунок 3.35, а). При повышении температуры отпуска до 680 °С происходит коагуляция выделившихся частиц, при этом часть карбидных фаз образуется по границам зерен (рисунок 3.35, б).



а)

07X13H2MΦ, $T_{\text{отп}} = 620\text{ }^{\circ}\text{C}$



б)

07X13H2MΦ, $T_{\text{отп}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.35 – Микроструктура стали 07X12H2MΦ после закалки от 980 °C и отпуска при 620 °C (а) и 680 °C (б), РЭМ

Механические свойства относительно экономнолегированных сталей 06X13H2Φ и 07X13H2MΦ, в сравнении со сталью марки стали 02X13H4M приведены в таблице 3.6. Закалку проводили от 1010 °C на воздухе. Далее следовал либо отпуск при температуре 650 °C, либо нагрев до 690 °C и окончательный отпуск при температуре 610 °C. Нагрев до температуры 700 °C соответствовал нагреву в нижнюю половину межкритического интервала температур.

После двукратного отпуска (при 650 °C и 610 °C) стали марок 06X13H2Φ и 07X13H2MΦ имеют близкий уровень прочностных свойств, но ударная вязкость стали 07X13H2MΦ в два раза выше, чем у стали 06X13H2Φ. Повышение температуры нагрева от 650 до 690 °C практически не изменяет уровень прочностных и вязкопластических свойств стали 06X13H2Φ, но увеличивает ударную вязкость стали 07X13H2MΦ от 66 до 150 Дж/см² при некотором снижении прочности. Такой эффект, вероятно, связан с появлением аустенита во время отпуска при температуре, близкой к точке A_{c1} , равной 705 °C.

Аналогичное повышение температуры нагрева заметно увеличивает предел текучести стали 02X13H4M (от 630 до 670 МПа) при снижении ударной вязкости от 168 до 132 Дж/см².

Таблица 3.6 - Механические свойства сталей типа «супер-хром» после термической обработки по различным режимам.

Марка стали	T _{зак} , °C	T _{нагр} , °C (60 мин.)	T _{отп} , °C (60 мин.)	σ _{0,6} , МПа	σ _В , МПа	δ, %	ψ, %	KCV ⁻⁶⁰ , Дж/см ²
06X13H2Φ	1010	650	610	770	890	28	69	31
		690		760	860	28	69	37
07X13H2МΦ		650		770	870	29	73	66
		690		740	850	30	73	150
02X13H4М, пл 2		650		630	800	33	74	168
		690		670	790	32	74	132

Сталь 07X13H2МФ, являясь более экономнолегированной по сравнению с классической сталью марки 02X13H4М, пл 2 за счет снижения содержания никеля и молибдена, показала перспективность применения для производства труб высокой группы прочности (предел текучести от 758 до 965 МПа) и высокой ударной вязкостью при отрицательных температурах (KCV_{-60°C} не менее 50 Дж/см²). Для гарантированного обеспечения прочностных свойств группы прочности P110 13Cr в лабораторных условиях была выплавлена сталь 10X13H2МФ, пл. 2. По сравнению со сталью 07X13H2МФ, в стали 10X13H2МФ, пл. 2 было увеличено содержание углерода до 0,09 % и добавлен ванадий в количестве 0,07 %.

Результаты испытаний механических свойств экономнолегированной стали 10X13H2МФ, пл. 2 лабораторной выплавки после термообработки с двукратной закалкой и однократным отпуском приведены в таблице 3.7. Заданные механические свойства были получены после обработки по всем режимам, однако значения ударной вязкости и доли вязкой составляющей (ДВС) после двукратной закалки с окончательным отпуском выше, чем после однократной закалки и отпуска.

Таблица 3.7 – Механические свойства стали марки 10X13H2MΦ лабораторной выплавки после термической обработки по разным режимам

Режим термообработки, (закалка + отпуск, °C)	$\sigma_{0,6}$, МПа	σ_B, МПа	HRC	δ, %	KCV⁻⁶⁰, Дж/см²	ДБС⁻⁶⁰, %
950 + 610	870	970	34	16,5	70	45
1000 + 640	830	940	31	18,0	78	55
950 + 800 + 680	800	885	30	16,8	135	75
1000 + 720 + 620	780	860	28	16,2	145	78
ТУ 14-3Р-121-2011; ТУ 14-3Р-114-2011	758- 965	не менее 852	не более 32	не менее 15	не менее 50	–

Дальнейшие исследования механических свойств стали 10X13H2MΦ выполняли на стали промышленной выплавки в условиях АО «ВТЗ». Производство труб размером Ø 177,8×10,36 мм и муфтовой заготовки размером Ø 200,03×24,2 мм группы прочности P110 13Cr проводили прессованием из кованой трубной заготовки диаметром 355 мм. Далее была проведена закалка труб и муфтовых заготовок с нагревом в роликовой проходной печи по режиму:

- температура нагрева 1000-1050 °C (по металлу температура труб в среднем составила 1020 °C);
- охлаждение с обдувом аэраторами до цеховой температуры.

Исследования по выбору режима окончательной термообработки для получения заданных механических свойств проводили на патрубках, отобранных от труб после закалки в цеховых условиях. Последующий нагрев в МКИ и/или окончательный отпуск проводили в лабораторной печи.

Первоначально была опробована технологическая схема с применением однократного отпуска, в том числе с нагревом в межкритический интервал температур A_{c1} - A_{c3} , который для стали 10X13H2MΦ составляет 700-805 °C (рисунок 3.36).

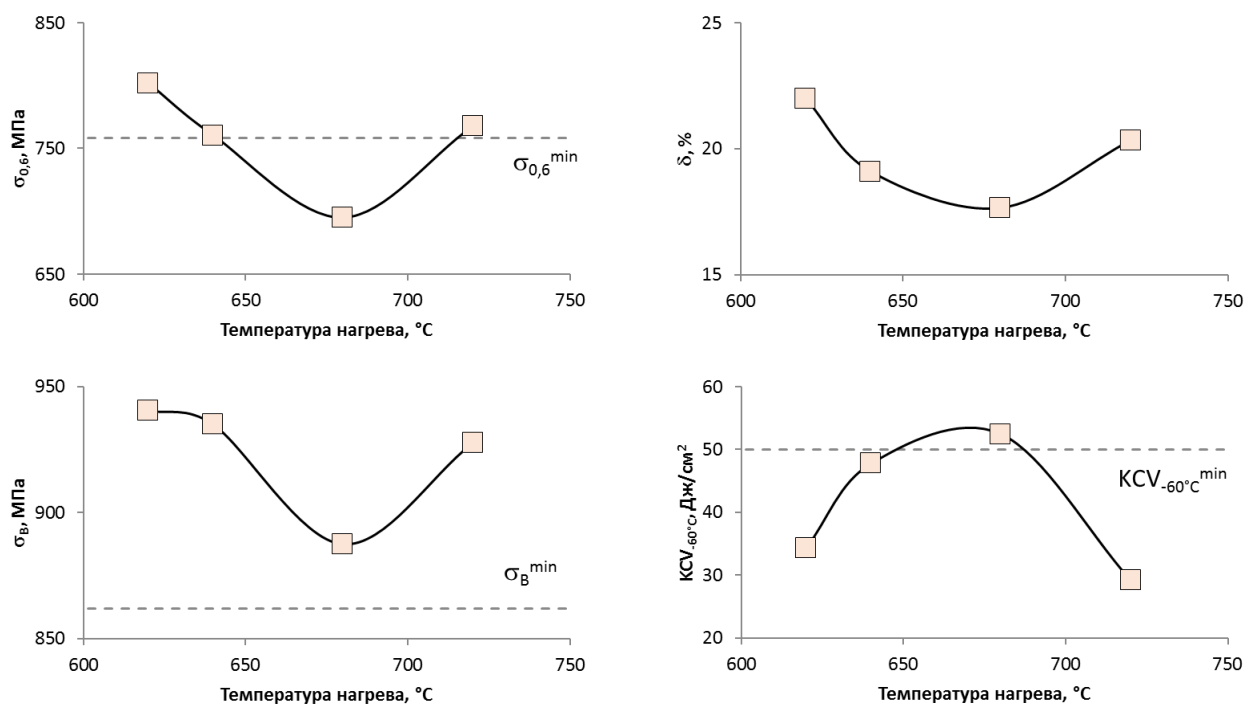


Рисунок 3.36 – Влияние температуры однократного отпуска на механические свойства труб из стали 10X13H2МФ (Первая серия опытов). Температура нагрева под закалку – 1000 °С

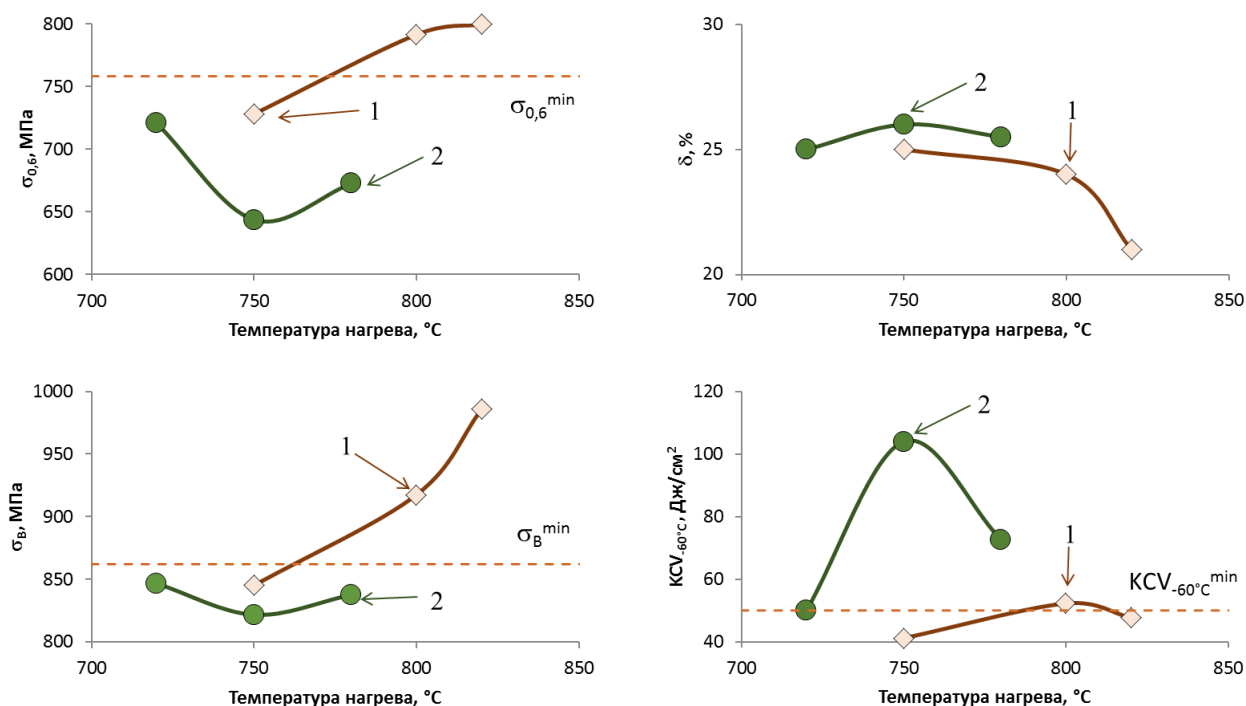
Требуемые для группы прочности Р110 (предел текучести от 758 до 965 МПа) прочностные свойства были получены при температуре отпуска не выше 620 °С, но значения ударной вязкости $KCV_{-60^\circ C}$ при этом не соответствуют заданным требованиям ($KCV_{-60^\circ C}$ не менее 50 Дж/см²). При повышении температуры отпуска в интервале температур от 640 до 680 °С прочностные свойства снижаются и соответствуют группе прочности С95 (предел текучести от 655 до 758 МПа). Нагрев до температур выше 750 °С приводит к резкому повышению прочностных свойств и снижению ударной вязкости за счет образования «свежего» мартенсита.

В связи с тем, что заданный комплекс механических свойств не был достигнут работа была продолжена с применением режимов термообработки, включающих двукратную закалку с нагревом в двухфазную $\alpha+\gamma$ область и последующий отпуск. Во 2-ой серии опытов были опробованы следующие режимы термообработки:

- 1-я закалка от температуры 1000-1020 °С;
- 2-я закалка из межкритического интервала температур 720-800 °С;
- окончательный отпуск при температурах 580-630 °С.

При всех указанных выше режимах термообработки в результате применения двукратной закалки и отпуска при температуре 630 °С прочностные свойства не соответствовали группе прочности Р110 (рисунок 3.37).

Применение окончательного отпуска при температуре 580 °С привело к заметному повышению прочностных свойств. При этом, чем выше температура нагрева в МКИ, тем выше прочностные свойства. По результатам выполнения 2-ой серии опытов не удалось получить необходимое сочетание прочностных свойств и ударной вязкости для группы прочности Р110.



кривые 1 - Закалка 1020 °С + Нагрев + Отпуск 580 °С

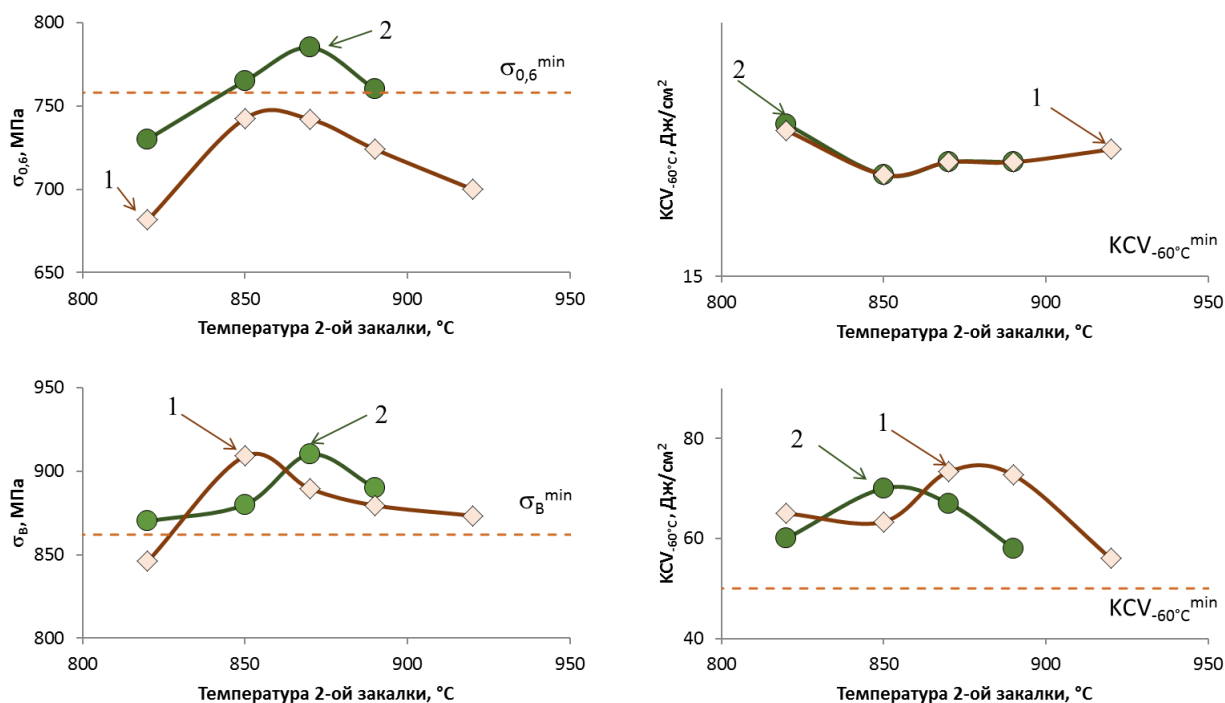
кривые 2 - Закалка 1000 °С + Нагрев + Отпуск 630 °С

Рисунок 3.37 – Влияние температуры нагрева в межкритический интервал на механические свойства стали марки 10X13H2МФ (Вторая серия опытов)

В третьей серии опытов с целью повышения прочностных свойств вместо 2-й закалки из МКИ применяли повторную закалку от температур 820-920 °С и отпуск при температурах 600-630 °С (рисунок 3.38). Были опробованы следующие режимы термообработки:

- 1-я закалка от температур 990-1020 °С;
- 2-я закалка в интервале температур 820-920 °С;
- отпуск в интервале температур 600-630 °С.

В данной серии опытов наиболее высокий комплекс механических свойств стали 10X13H2МФ был получен после 2-й закалки в температурном интервале 870-890 °С и отпуска при 600 °С.



кривые 1 - Закалка 1020 °С + 2-я Закалка + Отпуск 630 °С;

кривые 2 - Закалка 1020 °С + 2-я Закалка + Отпуск 600 °С

Рисунок 3.38 – Влияние температуры 2-ой закалки на механические свойства стали марки 10X13H2МФ (Третья серия опытов)

На основании проведенных трех серий опытов в лабораторных условиях был выбран следующий режим термообработки труб размером 177,8×10,36 мм в цеховых условиях:

- 1-я закалка от температуры 990-1010 °С, выдержка 45 мин, охлаждение на спокойном воздухе;
- 2-я закалка от температуры 860-880 °С, выдержка 45 мин, охлаждение на спокойном воздухе;
- Отпуск при температуре 590-600 °С, выдержка 1,0-1,5 часа, охлаждение на воздухе.

Результаты механических испытаний труб после проведенной термообработки представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Механические свойства стали марки 10X13H2MФ после термической обработки труб размером 177,8×10,36 мм в цеховых условиях по заданному режиму

Предел прочности σ_b, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,6}$, МПа	δ, %	Ударная вязкость KCV_{-60°C}, Дж/см²
не менее 862	758-965	не менее 15	не менее 50
950	870	24	51

Из результатов сдаточных испытаний видно, что прочностные свойства металла труб соответствуют группе прочности P110 тип 13CrS, при этом значения ударной вязкости труб соответствуют минимально допустимому уровню.

После полного цикла термической обработки была построена сериальная кривая ударной вязкости, которая позволяет оценить значения данной характеристики после испытаний при различных температурах в интервале -60...+20 °С (рисунок 3.39).

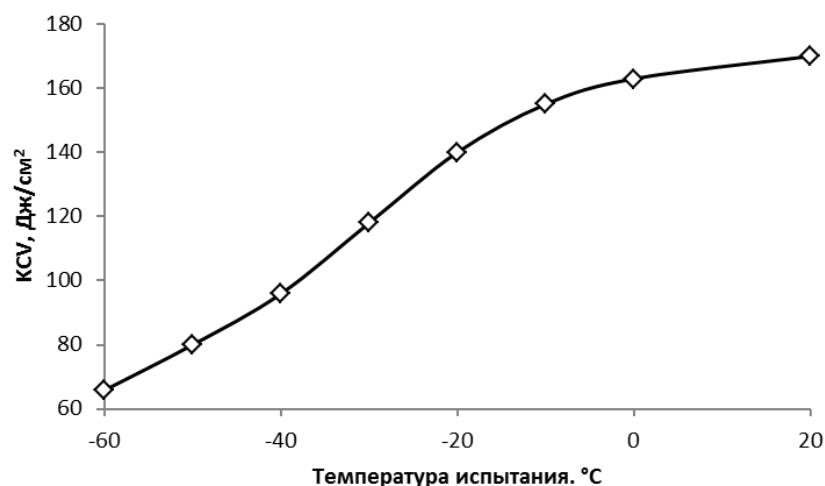
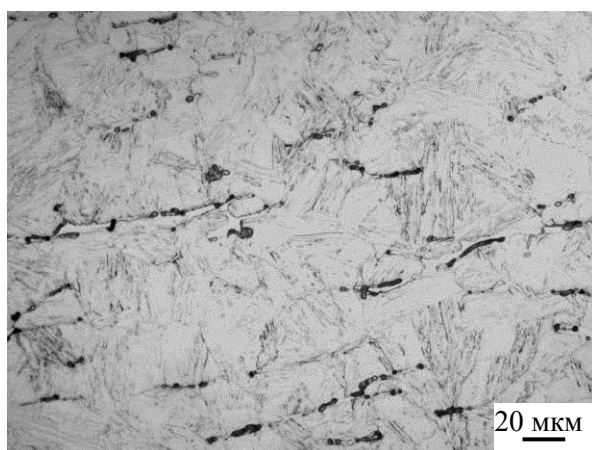
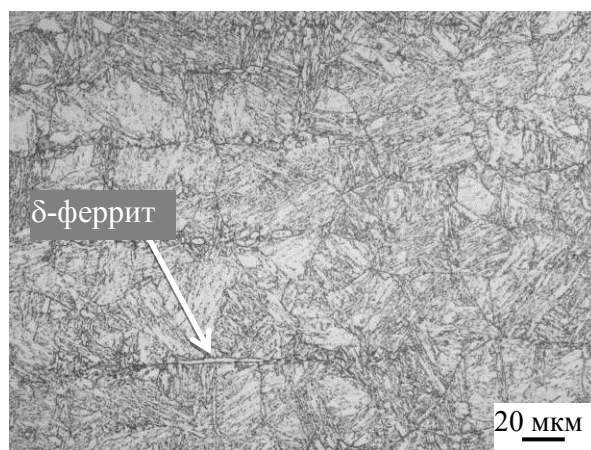


Рисунок 3.39 – Серийная кривая ударной вязкости стали марки 10X13H2MФ после испытаний при различных температурах

Для установления причины пониженной хладостойкости были проведены металлографические исследования. Наряду с мартенситом в микроструктуре горячепрессованных и термообработанных труб обнаружен δ -феррит, образовавшийся в виде строчек шириной 2-4 мкм, ориентированных вдоль направления проката (рисунок 3.40). Проведение термической обработки уменьшает размер зерен δ -феррита, но не устраняет его полностью.



а)



б)

Рисунок 3.40 – Микроструктура труб из стали 10X13H2MФ, пл. 1 в горячепрессованном (а) и после термической обработки по режиму: 1-я закалка от 1020 °C, 2-я закалка от 720 °C, отпуск 630 °C (б)

Известно [3, 108, 109, 110], что наличие δ -феррита в сталях мартенситного класса может быть одной из причин, оказывающей отрицательное влияние на вязкопластические свойства. Причиной образования δ -феррита, как правило, является нарушение оптимального соотношения феррито- и аустенитообразующих элементов в составе стали (хромовый эквивалент $Cr_{\text{экв}}$ превалирует над никелевым эквивалентом $Ni_{\text{экв}}$). Поэтому исключить появление δ -феррита возможно за счет увеличения содержания в стали никеля, как аустенитообразующего элемента.

Для изучения причин образования δ -феррита был произведен расчет диаграммы равновесных фазовых состояний стали 10X13H2MФ, пл. 1 при помощи программы «Thermo-Calc» (рисунок 3.41). При фактическом плавочном составе исследуемой стали температурный интервал гомогенной аустенитной области составляет 810-1190 °С. При более высоких температурах (1190-1400 °С) наблюдается двухфазная область аустенит + δ -феррит. Прессование труб из стали 10X13H2MФ, пл. 1 проходит при температурах 1150-1190 °С, следовательно, при этом может происходить образование δ -феррита. Образовавшийся δ -феррит оказывается устойчивым и сохраняется в микроструктуре стали при охлаждении до комнатной температуры. Согласно диаграмме фазового состава, сокращение температурного интервала образования δ -феррита может быть достигнуто за счет увеличения содержания никеля до 3 %, но при этом важно исключить образование в стали остаточного аустенита.

Растворение δ -феррита может быть достигнуто при нагреве до температур 810-1190 °С, соответствующих гомогенной γ -области. Причем, чем выше температура нагрева, тем выше скорость гомогенизации и растворения δ -феррита.

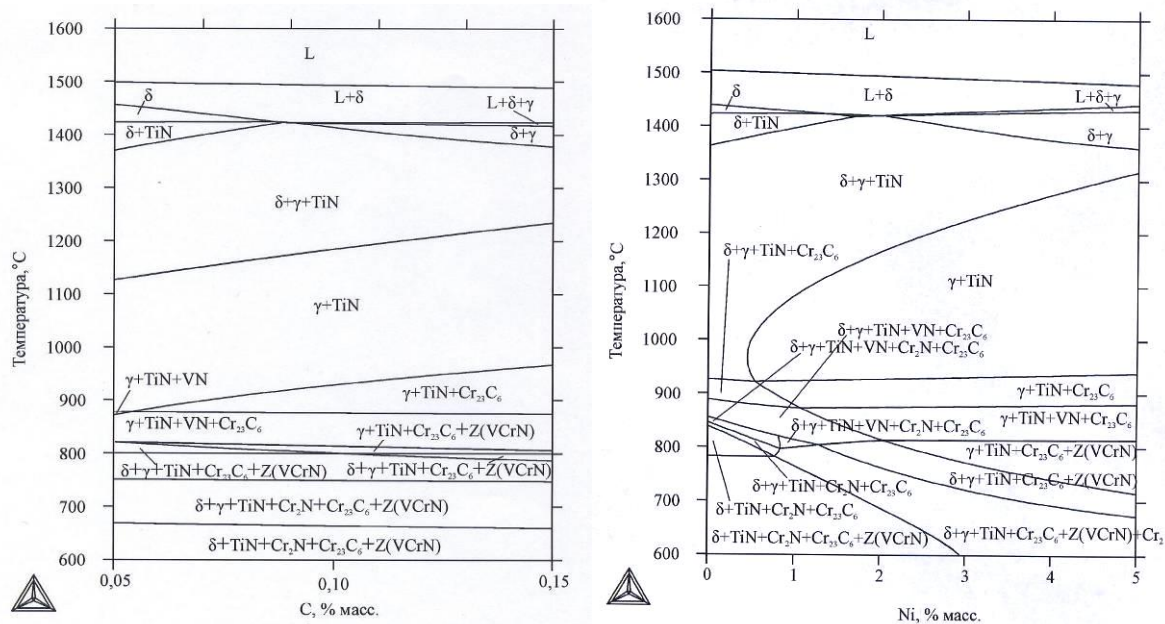


Рисунок 3.41 – Диаграмма фазового равновесия стали 10X13H2MF в зависимости от содержания углерода (а) и никеля (б)

Была принята попытка устранить δ -феррит путем гомогенизирующего отжига при температуре 1080 °С. После отжига количество δ -феррита сократилось по сравнению с обычной термообработкой, но полностью устранить его не удалось (рисунок 3.42).

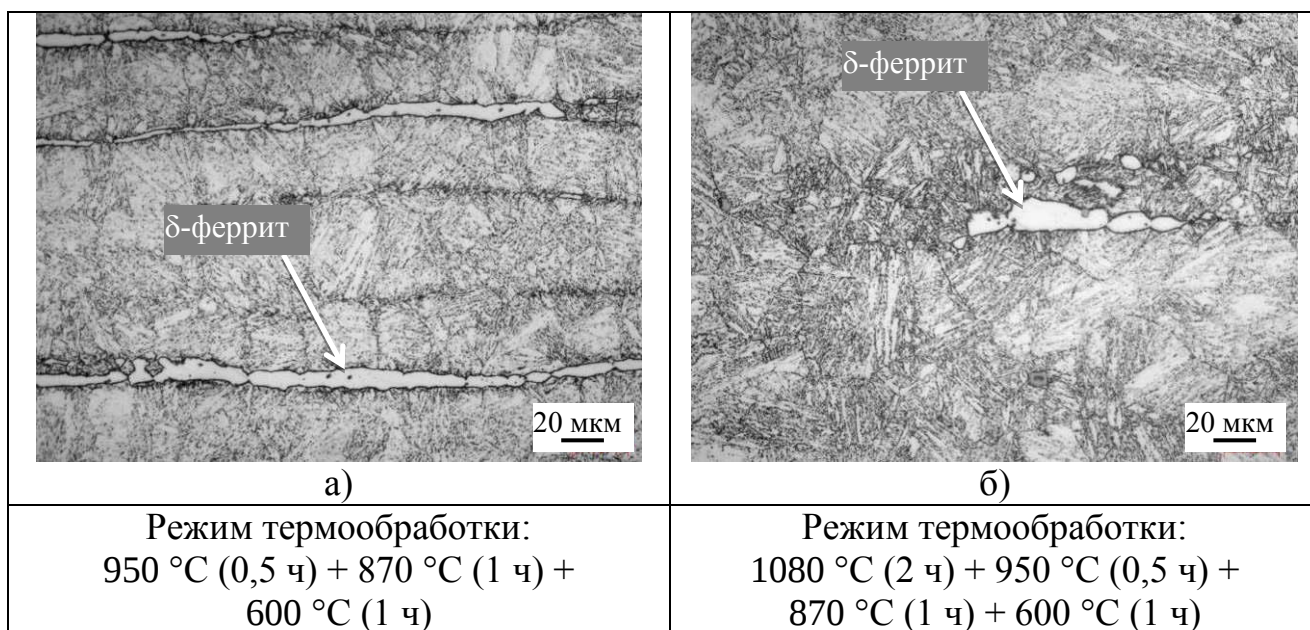


Рисунок 3.42 – Микроструктура стали 10X13H2MF после обычной термообработки (а) и с гомогенизирующим отжигом (б)

Влияние дополнительного легирования ниобием на равновесный фазовый состав стали 10X13Н2МФ (без титана) приведено на рисунке 3.43.

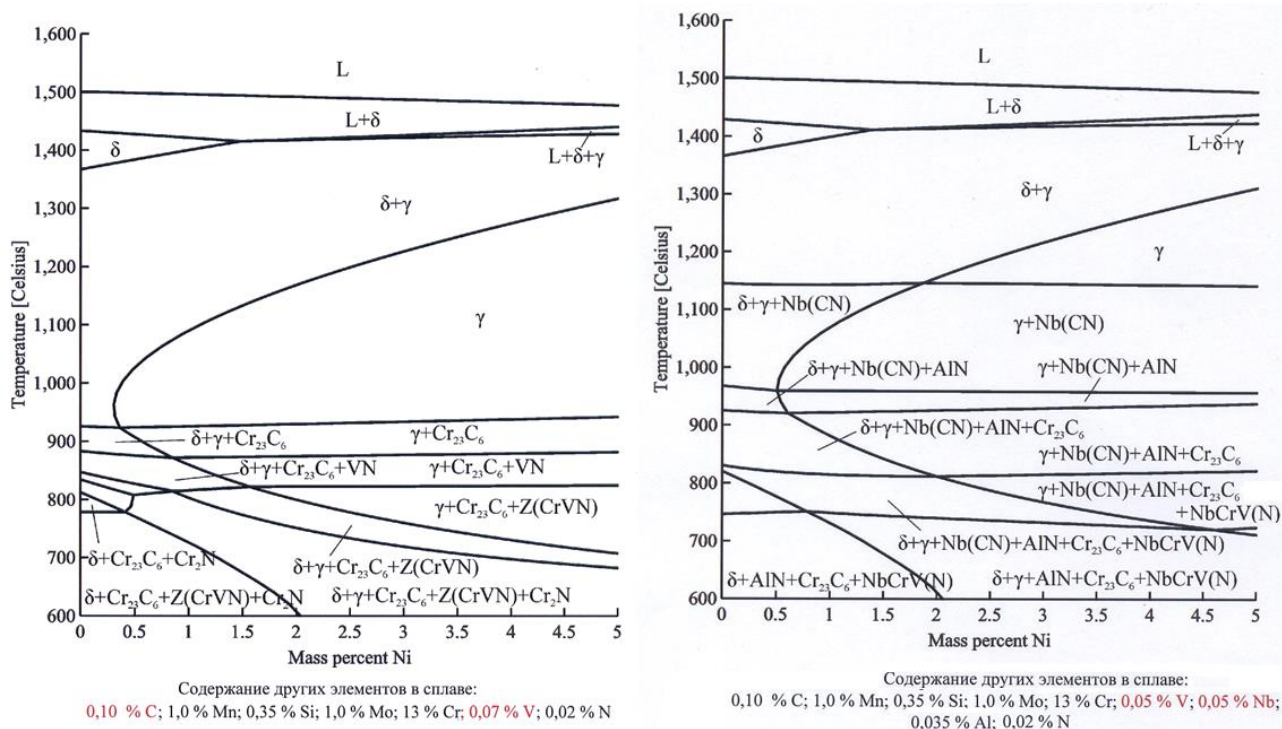


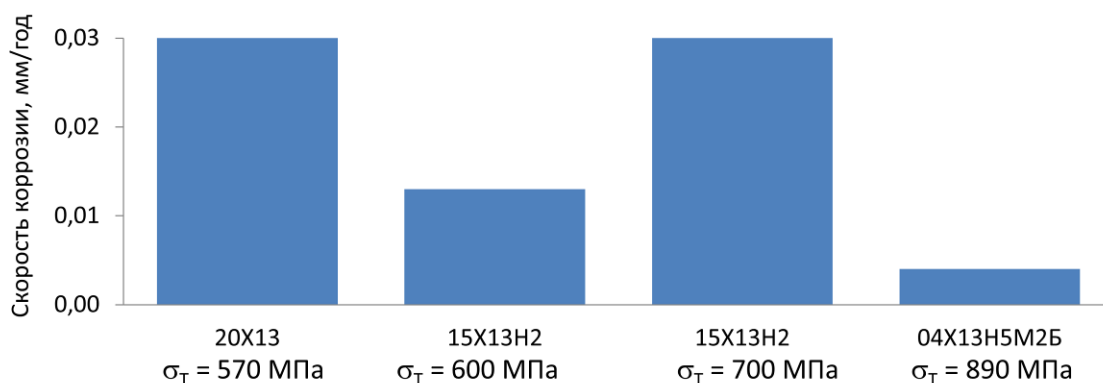
Рисунок 3.43 – Влияние дополнительного легирования ниобием на равновесный фазовый состав стали 10X13Н2МФ (без титана)

При помощи проведенных расчетов установлены температуры растворения карбонитридов ванадия (880 °C), ниобия (1150 °C) и титана (1420 °C) для стали 10X13Н2МФ(Б).

3.4 Влияние легирования сталей на основе 13% хрома на коррозионные свойства

Испытаниям подвергали образцы сталей 20X13 (пл. 3), 15X13Н2 (пл. 4) и 04X13Н5М2Б (пл. 2) вырезанные из труб групп прочности L80 13Cr, L80 13CrS, C95 13CrS и P110 13CrSL. Результаты автоклавных испытаний на равномерную коррозию приведены на рисунке 3.44. Все изученные стали проявили высокую стойкость к углекислотной коррозии (требования СТО Газпром 2-4.1-228-2008: скорость коррозии не более 0,1 мм/год). Повышение предела текучести стали 15X13Н2 на 100 МПа несколько увеличивает ее скорость коррозии.

Стоит отметить, что сталь марки 04X13H5M2Б проявляет более высокую стойкость к углекислотной коррозии, по сравнению со сталями марок 20X13 и 15X13H2. Это связано с малым содержанием углерода и дополнительным легированием никелем и молибденом.



Условия испытаний:

5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 4,0

Парциальное давление углекислого газа: 3 МПа

Температура испытаний: 90°C

Общее давление в системе: 5 МПа

Рисунок 3.44 – Скорость коррозии сталей на основе 13% хрома в среде, содержащей углекислый газ

Для проведения потенциометрических коррозионных исследований стали «супер-хром» обрабатывали по следующему режиму: закалка от температуры 1000 °C, охлаждение на воздухе и отпуск при 620 °C (60 мин). Для сравнения испытывали также сталь марки 20X13 после обработки по следующему режиму: закалка от температуры 1000 °C, охлаждение на воздухе и отпуск при 700 °C (60 мин).

Исследования проводили в растворе «А» согласно требованиям стандарта NACE TM0177 (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + CH₃COONa) с пропусканием через раствор CO₂ под давлением 0,1 МПа. Температура испытательного раствора была равной +20 °C при показателях кислотности pH=3 и pH=4.

Результаты испытаний при 20 °С представлены на рисунке 3.45 и в таблице 3.9.

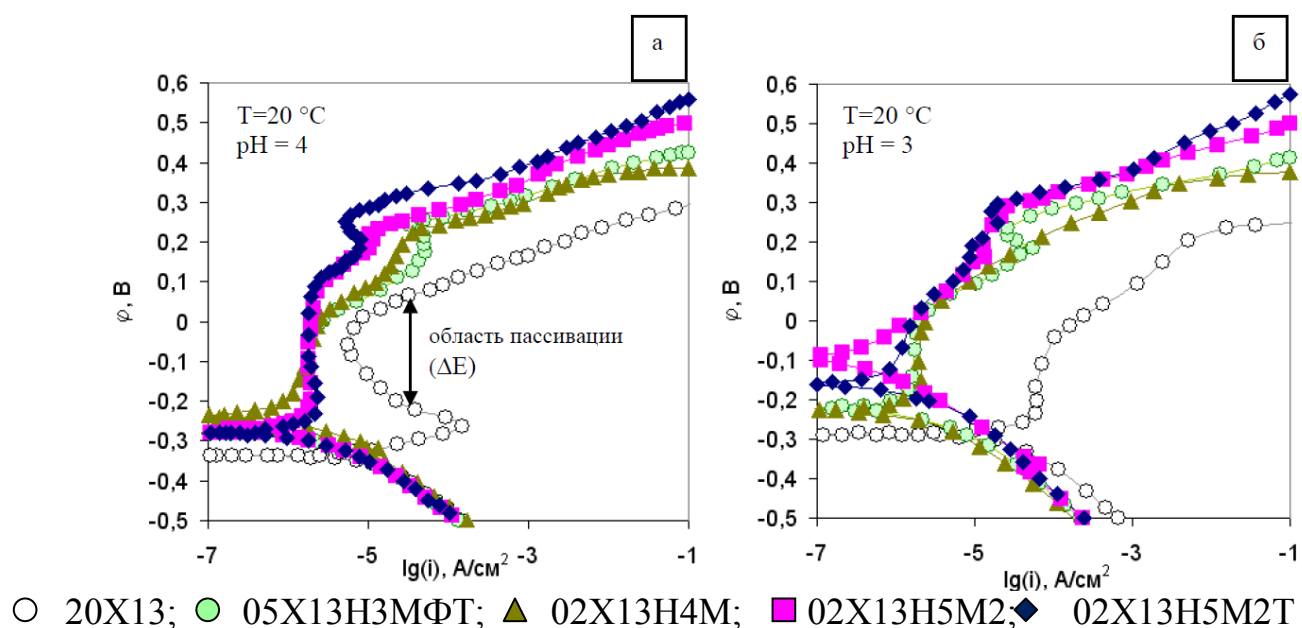


Рисунок 3.45 – Вид поляризационных кривых сталей типа «супер-хром»

У всех исследуемых сталей имеется область пассивации ΔE – область потенциалов, в которой металл находится в пассивном состоянии (рисунок 3.45). Понижение содержания углерода и дополнительное легирование сталей «супер-хром» никелем и молибденом (по сравнению со сталью 20X13) позволило значительно снизить глубинный показатель коррозии (K_n) при pH=4 и, особенно, при pH=3 (таблица 3.9). Исследуемые стали имеют незначительное отличие по глубинному показателю коррозии.

Таблица 3.9. Глубинный показатель коррозии в сталях типа 13Cr и «супер-хром» по результатам электрохимических испытаний

Марка стали	pH	K _п , мм/год
20X13	4	0,06
	3	1,24
05X13H3MФТ	4	0,02
	3	0,02
02X13H4M	4	0,02
	3	0,17
02X13H5M2	4	0,02
	3	0,01
02X13H5M2T	4	0,02
	3	0,02

Таким образом, после проведения коррозионных испытаний можно сделать вывод, что стали типа «супер-хром» проявляют значительно большую сопротивляемость коррозии в кислой среде, чем сталь 20X13.

Согласно требованиям уровня PSL-3 по API 5CT изделия группы прочности L80 13Cr должны иметь пороговую стойкость к СРН не менее 80% от минимального предела текучести по методу А стандарта NACE TM0177-2005. Раствор для испытания должен иметь pH, равный 3,5, и парциальное давление H₂S, равное 10 кПа, которое существенно ниже применяемого для испытаний низколегированных сталей для кислых сред. Проведенные испытания на стойкость к СРН насосно-компрессорных труб групп прочности L80 13Cr (из стали марки 20X13) и P110 13CrSL (из стали марки 04X13H5M2Б) завершились с положительным результатом.

Выводы к главе 3

1. Снижение температуры нагрева под закалку от 1040 °С до 940 °С увеличивает ударную вязкость стали марки 20Х13 при температуре испытания минус 60 от 24 Дж/см² до 44 Дж/см². При этом наблюдается незначительное понижение прочностных свойств и чтобы уменьшить этот эффект необходимо снижать температуру отпуска от 700-720 до 660-690 °С.

2. Дополнительное легирование стали 20Х13 никелем в количестве 2% и снижение содержания углерода до 0,15% увеличивает предел текучести стали 15Х13Н2 на 90 МПа предел прочности на 50 МПа, а также ударную вязкость при температуре испытания минус 30 °С на 50 Дж/см², что обусловлено увеличением подвижности дислокаций в феррите.

3. Установлено, что в тех случаях, когда сталь 15Х13Н2 имеет прочность выше требуемой техническими условия L80 13CrS, между обычной закалкой и отпуском следует проводить закалку из МКИ. При понижении предела прочности с 890 до 820 МПа, предела текучести с 660 до 580 МПа, ударная вязкость при температуре испытания минус 60 °С повышается от 25 до 60 Дж/см².

4. Экономнолегированная сталь 10Х13Н2МФ по сравнению со сталью 04Х13Н5М2Б после обработки на одинаковую группу прочности (предел текучести 820-830 МПа, предел прочности 940-950 МПа) также имеет высокую ударную вязкость при температуре испытания минус 60 °С (78 Дж/см² для стали марки 10Х13Н2МФ и 85 Дж/см² для стали марки 04Х13Н5М2Б) и может быть рекомендована для производства обсадных и насосно-компрессорных труб группы прочности P110 13CrS в хладостойком исполнении.

5. Стали марок 20Х13, 15Х13Н2 и 04Х13Н5М2Б проявляют высокую стойкость к равномерной и питтинговой коррозии в среде, содержащей диоксид углерода (скорость коррозии не более 0,1 мм/год).

Глава 4. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на механические свойства сталей типа 13Cr.

В настоящей главе раскрывается влияние высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) на свойства сталей марок 20X13, пл. 3, 15X13H2, пл. 4 и 02X13H4M, пл. 1. Показано влияние углерода и дополнительного легирования на свойства сталей после ВТМО. Так как известно [73], что ВТМО эффективно подавляет многие виды интеркристаллитной хрупкости металлических материалов, то производилась оценка влияния такой обработки на склонность стали 20X13 к обратной отпускной хрупкости.

4.1 Упрочнение высокохромистых сталей при горячей пластической деформации

Как было сказано в литературном обзоре, характер влияния ВТМО на структуру и свойства стали существенно зависит от условий проведения горячей пластической деформации. Учитывая литературные данные, было исследовано влияние горячей пластической деформации в интервале температур 1000-900 °С, осуществленной с умеренным обжатием 30 % и скоростью 1 с⁻¹. При проведении экспериментов также учитывались особенности горячей пластической деформации при изготовлении обсадных труб. Напомним, что редуцирование обсадных труб осуществлялось на редуционно-растяжном стане со скоростью прокатки порядка 1 с⁻¹ в интервале температур 1000-850 °С, причем суммарная степень деформации составляет около 30 %.

Исследование горячей пластической деформации проводилось на установке Gleeble-3800² в условиях осадки со скоростью прокатки 1 с⁻¹. Образцы имели диаметр 10 мм и длину 30 мм. Предварительно образцы нагревались на 1000 °С и деформировались при 1000, 950 и 900 °С.

² Исследование горячей пластической деформации на установке Gleeble-3800 проводилось совместно с А.М. Ахмедьяновым

Рассмотрим данные, полученные на стали марки 20Х13 (рисунок 4.1). В случае осадки при температуре 1000 °С напряжение течения резко возрастало при увеличении степени деформации до $\varepsilon = 0,10$ и далее росло заметно медленней вплоть до достижения максимального значения при $\varepsilon = 0,32$. При больших обжатиях (0,40-0,50) наступала установившаяся стадия деформации, при которой уровень напряжений практически не изменялся. При снижении температуры осадки до 950 и тем более до 900°С сопротивление деформации закономерно росло. При этом зависимость напряжения течения от степени деформации оставалась прежней, но максимальные напряжения достигались при несколько больших степенях обжатия: 0,36 при 950°С и 0,40 при 900°С. Такой вид кривых упрочнения наблюдается в тех случаях, когда во время деформирования протекают процессы динамического возврата, а развитие динамической рекристаллизации исключено [120, 121].

Аналогичный характер кривых упрочнения при температуре деформации 1000-900 °С наблюдается для стали 15Х13Н2. В отличие от стали марки 20Х13, для стали 15Х13Н2 кривые упрочнения лежат несколько ниже и максимальное напряжение достигается при больших степенях обжатия. Как и в случае с 20Х13, на 15Х13Н2 развитие рекристаллизационных процессов не обнаружено. Известно [119], что легирование никелем незначительно повышает упрочнение стали в условиях горячей пластической деформации. Поэтому наблюдаемое снижение уровня напряжений при деформировании стали 15Х13Н2, по сравнению со сталью 20Х13, по-видимому, обусловлено меньшим содержанием углерода.

В отличие от стали 20Х13, при повышении температуры осадки от 900 до 1000°С сопротивление деформации стали 02Х13Н4М снижается в меньшей степени.

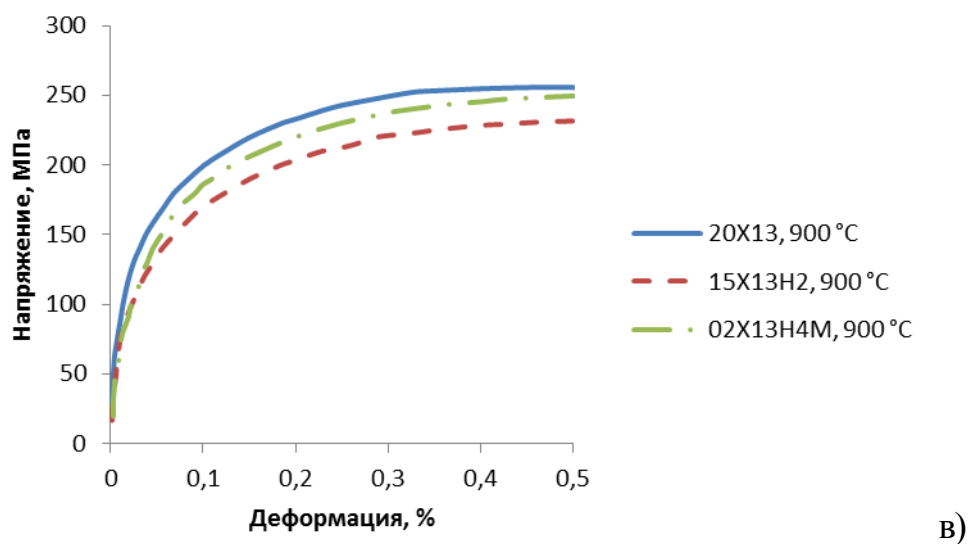
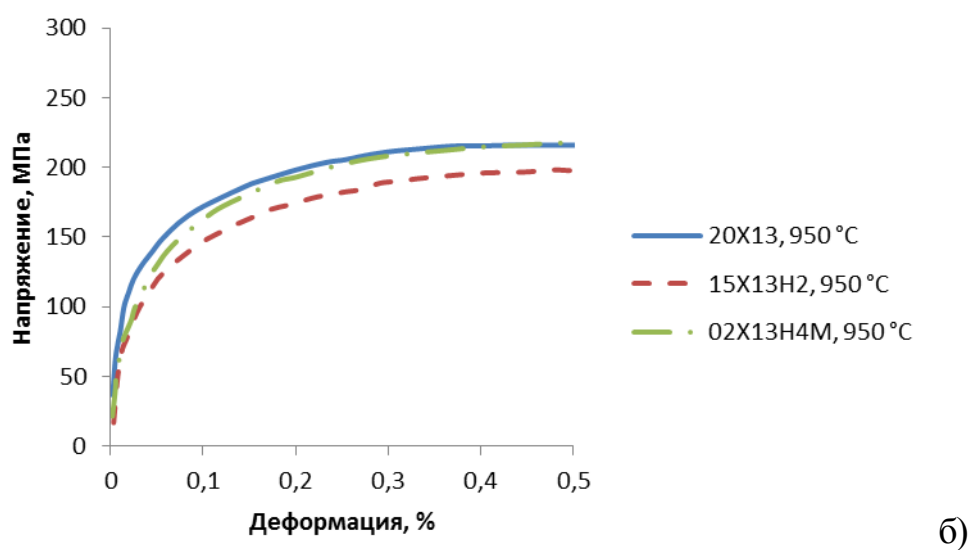
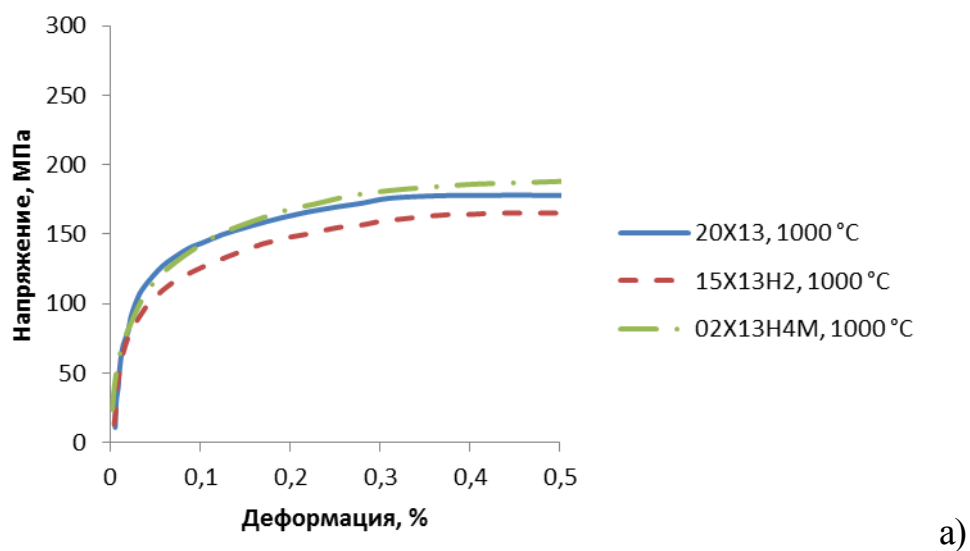


Рисунок 4.1 – Кривые упрочнения высокохромистых сталей марок 20X13, пл. 3, 15X13H2, пл. 4 и 02X13H4M, пл. 1 при сжатии со скоростью 1 с^{-1} при температуре 1000 °C (а), 950 °C (б), 900 °C (в)

4.2 Структура и свойства высокохромистых сталей после ВТМО

Для всех исследованных сталей была использована одна схема ВТМО:

- нагрев образцов на 1000 °С, изотермическая выдержка при температуре аустенитизации в течение 30 минут;
- подстуживание на воздухе до выбранной температуры деформации и двухминутная выдержка при этой температуре;
- прокатка в 1 проход по скоростью 1 с⁻¹ и обжатием 30 %;
- охлаждение в масле до комнатной температуры после выхода заготовки из валков.

Наиболее подробно было исследовано влияние ВТМО на структуру и свойства стали марки 20Х13. Образцы, деформированные в интервале температур 1000-900 °С, не имели признаков рекристаллизации аустенита. На границах зерен, размер которых соответствует 7-8 баллу, наблюдается характерная для ВТМО зубчатость, амплитуда которой не превышает 1,0-1,5 мкм. Для деформированных образцов характерна вытянутость зерен вдоль направления прокатки (рисунок 4.2). Такой характер структуры практически не изменяется при варьировании температуры прокатки в интервале 1000-900 °С.

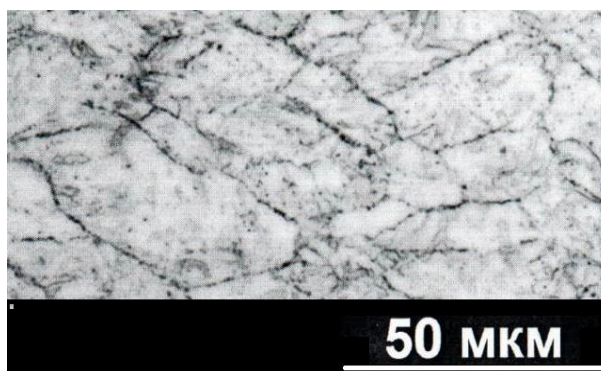


Рисунок 4.2 – Микроструктура стали 20Х13, пл. 3 после ВТМО с обжатием 30 % при температуре 900 °С

Охлаждение в масле стали марки 20Х13 в случае обычной термообработки и ВТМО приводит к формированию в структуре реечного мартенсита (рисунок 4.3). В случае недеформированных образцов такая

структура представляет собой рейки со средним размером 0,67 мкм, объединенные в пакеты. Горячая деформация, осуществленная при ВТМО, не изменила характер мартенситной структуры стали. Как показал статистический анализ, толщина реек мартенсита после выбранных режимов деформации несколько уменьшилась. Снизился также и разброс по значениям (таблица 4.1).

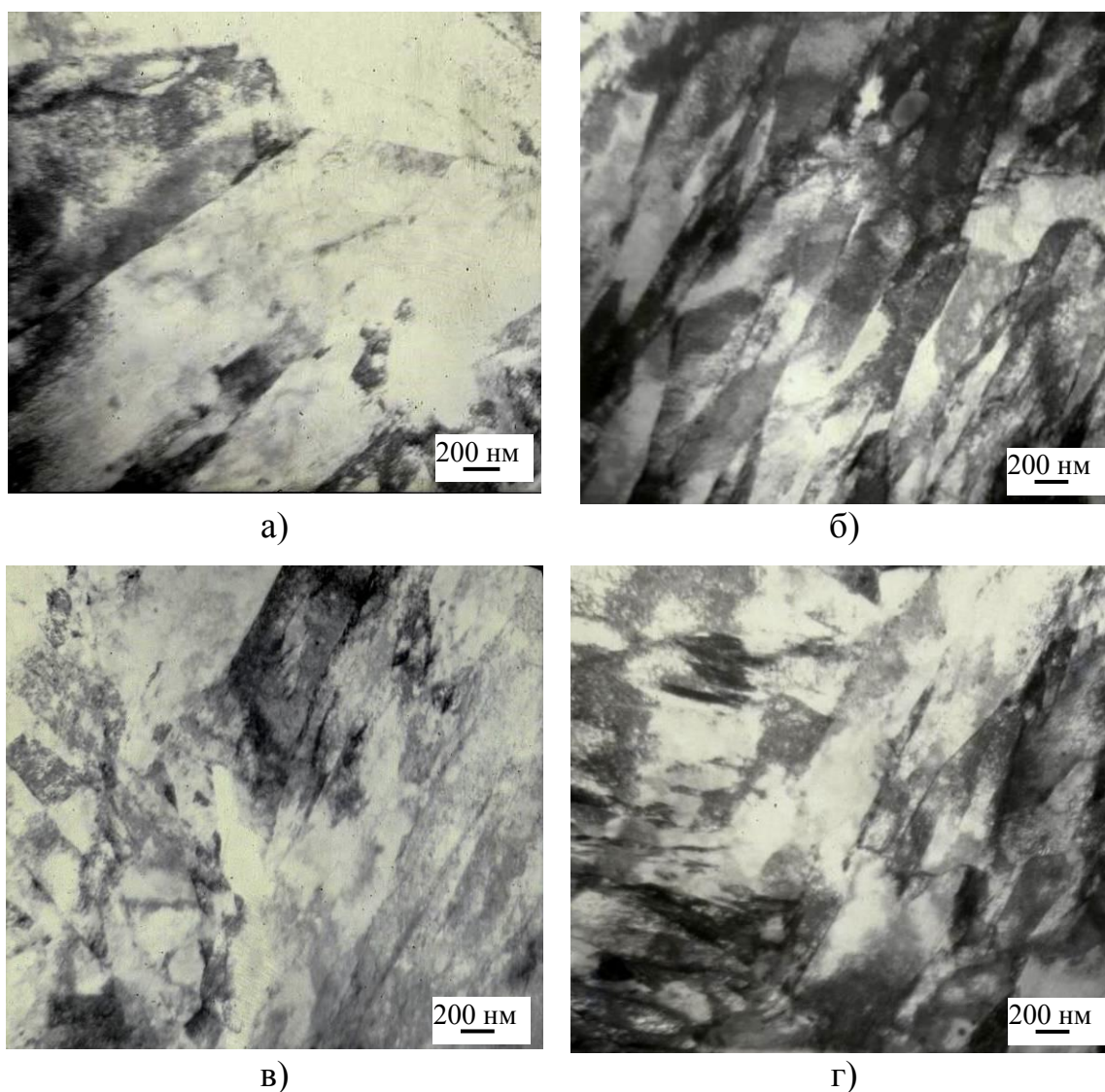


Рисунок 4.3 – Микроструктура стали 20X13, пл. 3 после закалки в масло от 1000 °C (а); ВТМО при 1000 °C (б), ВТМО при 950 °C (в), ВТМО при 900 °C (г),

Таблица 4.1 – Влияние ВТМО на размер реек мартенсита в стали марки 20Х13, пл. 3

Режим обработки	Размер реек мартенсита	Квадратичное отклонение
	мкм	
Закалка от 1000 °С без ВТМО	0,67	0,32
ВТМО с деформацией при 1000 °С	0,38	0,15
ВТМО с деформацией при 950 °С	0,45	0,20
ВТМО с деформацией при 900 °С	0,37	0,11

Рентгеноструктурный анализ зафиксировал присутствие в закаленной стали остаточного аустенита: в недеформированных образцах около 0,5%, в деформированных - 1,5...2,0%.

Учитывая повышенное содержание углерода в аустените, можно было предположить, что деформация ниже температуры аустенитизации сопровождается выделением карбидной фазы. Рентгеноструктурное исследование показало, что образцы из стали 20Х13, деформированные при 950 и 900 °С, то есть ниже температуры исходного нагрева, имели меньший параметр решетки мартенсита, чем образцы, закаленные от 1000 °С без деформации (таблица 4.2). Такой эффект следует связывать с обеднением аустенита углеродом и выделением карбидной фазы при осуществлении ВТМО. Судя по изменению параметра решетки, при снижении температуры прокатки от 950 до 900 °С распад твердого раствора усиливается. Об этом же свидетельствует и характер изменения физического уширения интерференционных линий 110_{α} и 211_{α} . На величину их уширения оказывает влияние, как плотность дислокаций, так и содержание углерода в твердом растворе. Как известно, дислокационная структура, создаваемая в аустените горячей деформацией, наследуется при мартенситном превращении. Чем ниже температура прокатки, тем выше должна быть плотность дислокаций в аустените, а, следовательно, и в мартенсите, и соответственно больше уширение его интерференционных линий. Учитывая также, что снижение температуры прокатки с 950 до 900 °С, судя по изменению уровня напряжений

течения (рисунок 4.1), должно приводить к более значительному повышению плотности дислокаций, а, следовательно, вызывать большие уширения интерференционных линий, фиксируемые меньшие значения уширения интерференционных линий после прокатки при 900 °С, по сравнению с деформацией при 950 °С, можно связать с более интенсивным распадом твердого раствора при ВТМО. Процессы карбидообразования при ВТМО могут получать развитие не только непосредственно во время деформирования, но и при подстуживании до температуры прокатки и при последеформационных паузах.

Таблица 4.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа стали 20Х13, пл.3 после ВТМО

Режим обработки	Параметр решетки, Å	Физическое уширение линий	
		110 _α	211 _α
		рад·10 ⁻³	
Закалка от 1000 °С	2,8691	6,1	13,2
ВТМО с деформацией при 950 °С	2,8688	10,0	24,4
ВТМО с деформацией при 900 °С	2,8678	9,5	23,4

Деформированные образцы, несмотря на меньшее содержание углерода в мартенсите, имели большие значения уширения интерференционных линий 110_α и 211_α. Это в основном обусловлено наследованием мартенситом из горячедеформированного аустенита повышенной плотности дислокаций и связанным с этим увеличением уровня микроискажений кристаллической решетки.

Меньшее их уширение после прокатки при 900°С, по сравнению с деформацией при 950°С, как и меньшие значения параметра решетки мартенсита, по-видимому, обусловлено более интенсивным развитием карбидообразования при осуществлении ВТМО. Также уменьшение ширины интерференционной линии 110_α при увеличении степени деформации сталей

У12 и 50ХН4М А.П. Гуляев и А.С. Шигарев связывают с выделением углерода из твердого раствора (аустенита) при деформировании [112].

После одночасового отпуска в интервале температур 200-500°C сохраняется высокий уровень прочности стали и имеет место эффект вторичного твердения, связанный с выделением дисперсных карбидов на дислокациях и закреплением последних. На этом участке (до 500°C) ВТМО обеспечивает небольшой дополнительный прирост твердости, равный 15-25 HV. При отпуске при более высоких температурах (550-700 °C), сопровождающимся интенсивным разупрочнением стали, различие в твердости деформированных и недеформированных образцов становится еще менее значительным (рисунок 4.4).

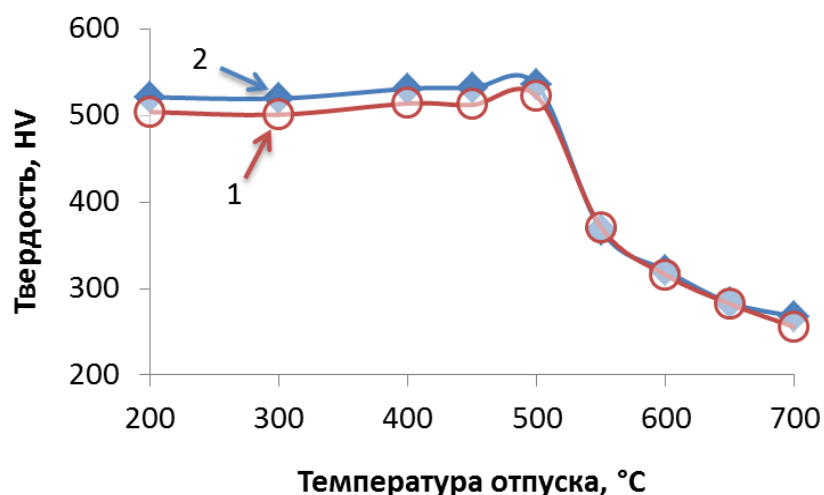


Рисунок 4.4 – Изменение твердости стали 20X13, пл.3 в зависимости от температуры одночасового отпуска. 1) Закалка от 1000 °C; 2) ВТМО при 900 °C

Механические свойства и структуру стали марки 20X13 исследовали после одночасового отпуска при температуре 700 °C. Как показано в главе 3, именно такой режим отпуска закаленной стали 20X13 используется при термической обработке обсадных труб.

Электронно-микроскопические исследования показали, что мартенситоподобная структура сохраняется до 700 °C. Но при этой температуре начинает происходить возврат и образование субзеренной

структуры. На субграницах наблюдаются выделения карбидов разной степени дисперсности. Предположительно можно считать их карбидами типа Me_{23}C_6 (рисунок 4.5). Существенного различия в дислокационной структуре и в выделении карбидной фазы в деформированных и недеформированных образцах не выявлено.

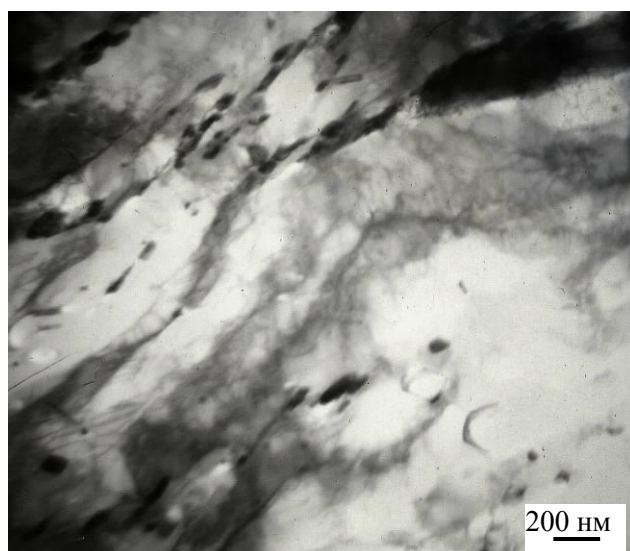
Оценка толщины реек мартенсита в тех местах, где они хорошо сохранились, после отпуска при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет считать, что на деформированных образцах эта характеристика меньше и составляет $0,5\text{ }\mu\text{м}$ по сравнению с недеформированными образцами ($0,7\text{ }\mu\text{м}$).

ВТМО с деформацией при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет повысить прочностные характеристики высокоотпущенной стали ($\Delta\sigma_{\text{T}} = 47\text{ МПа}$; $\Delta\sigma_{\text{В}} = 48\text{ МПа}$) по сравнению с обычной термообработкой (таблица 4.3). Еще в большей мере уровень прочности повышается при осуществлении деформации при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta\sigma_{\text{T}} = 100\text{ МПа}$; $\Delta\sigma_{\text{В}} = 67\text{ МПа}$). Снижение температуры прокатки до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ несколько уменьшает эффект упрочнения от ВТМО ($\Delta\sigma_{\text{T}} = 77\text{ МПа}$; $\Delta\sigma_{\text{В}} = 58\text{ МПа}$). Указанное повышение прочности после ВТМО, в случае одночасового отпуска при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, по видимому, связано, в основном, с сохранением повышенной плотности дислокаций.

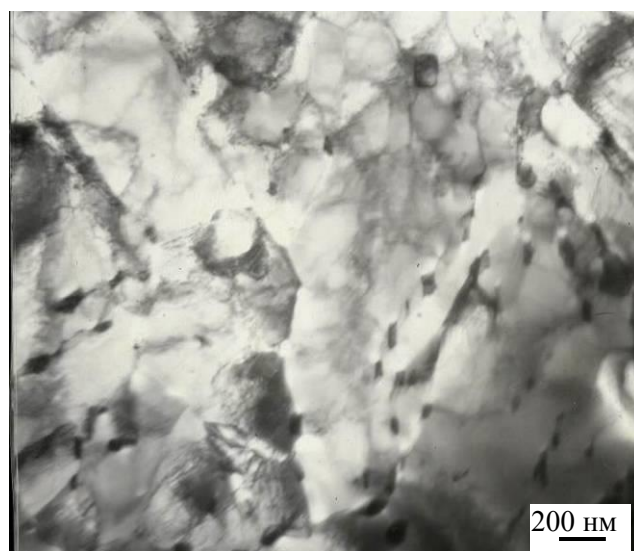
Естественно, чем ниже температура деформации, тем следует ожидать более высокую плотность дислокаций, что должно обеспечить более высокую прочность. Некоторое снижение прочностных характеристик при понижении температуры деформации от 950 до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ логично связать с более интенсивным выделением карбидов в процессе прокатки. Эти карбиды, как правило, обладают невысокой степенью дисперсности, и поэтому объемная доля дисперсных карбидов, выделяющихся в процессе отпуска, должна уменьшиться, что понижает уровень прочности.

Повышению прочности при ВТМО соответствует тенденция к понижению пластичности. Подчеркнем, что как δ , так и ψ мало изменяются при ТМО. Важно указать, что одновременно с некоторым упрочнением ВТМО

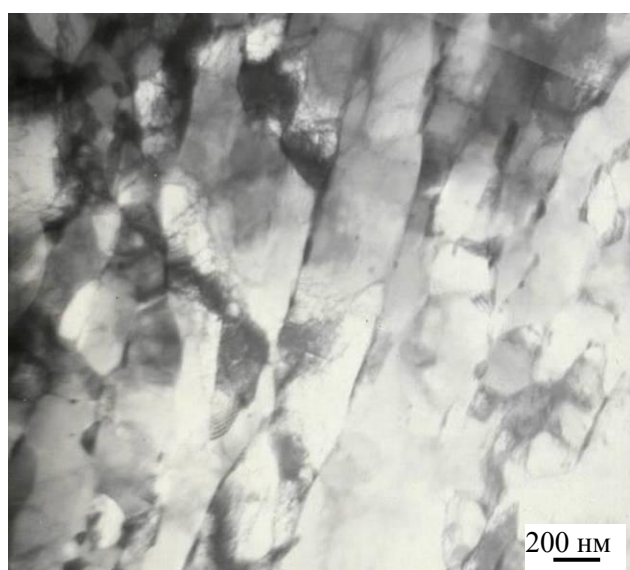
обеспечивает повышение ударной вязкости, причем эффект тем больше, чем ниже температура деформации.



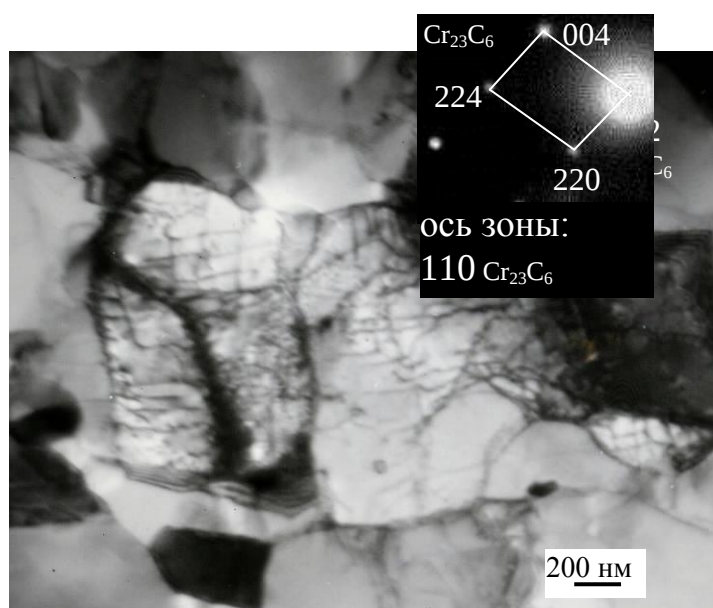
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.5 – Микроструктура стали 20X13 пл.3 после закалки в масло от 1000 °C без VTMO (а) и после VTMO при 900 °C (б-г) с последующим отпуском 700 °C (1 ч), ПЭМ

Таблица 4.3 – Механические свойства стали марки 20Х13, пл. 3.
Окончательная обработка – одночасовой отпуск при 700 °С

Режим обработки	$\sigma_{0,5}$	σ_B	δ	ψ	KCV _{+21°C}	KCV _{+100°C}
	МПа		%		Дж/см ²	
Закалка от 1000 °С	583	798	23,7	64	87	196
ВТМО с деформацией при 1000 °С	630	846	19,0	58	98	217
ВТМО с деформацией при 950 °С	683	865	19,7	58	110	193
ВТМО с деформацией при 900 °С	660	856	20,6	61	131	200

Для выяснения причин благоприятного влияния ВТМО на ударную вязкость проводили фрактографические исследования образцов. Разрушение образцов, подвергнутых обычной термообработке, имеет смешанный характер. На поверхности излома образца из стали 20Х13, пл. 3 видны боковые сколы и утяжки, являющиеся вязкими составляющими излома (рисунок 4.6). Разрушение образцов развивается как по телу, так и по границам зерен. Разрушение по телу зерна проходит, в основном, сколом. Кроме того, в изломе встречается небольшое количество участков вязкого транскристаллитного разрушения, имеющего ямочное строение. Часть поверхности излома (до 35 %) занята хрупкими зернограницными фасетками.

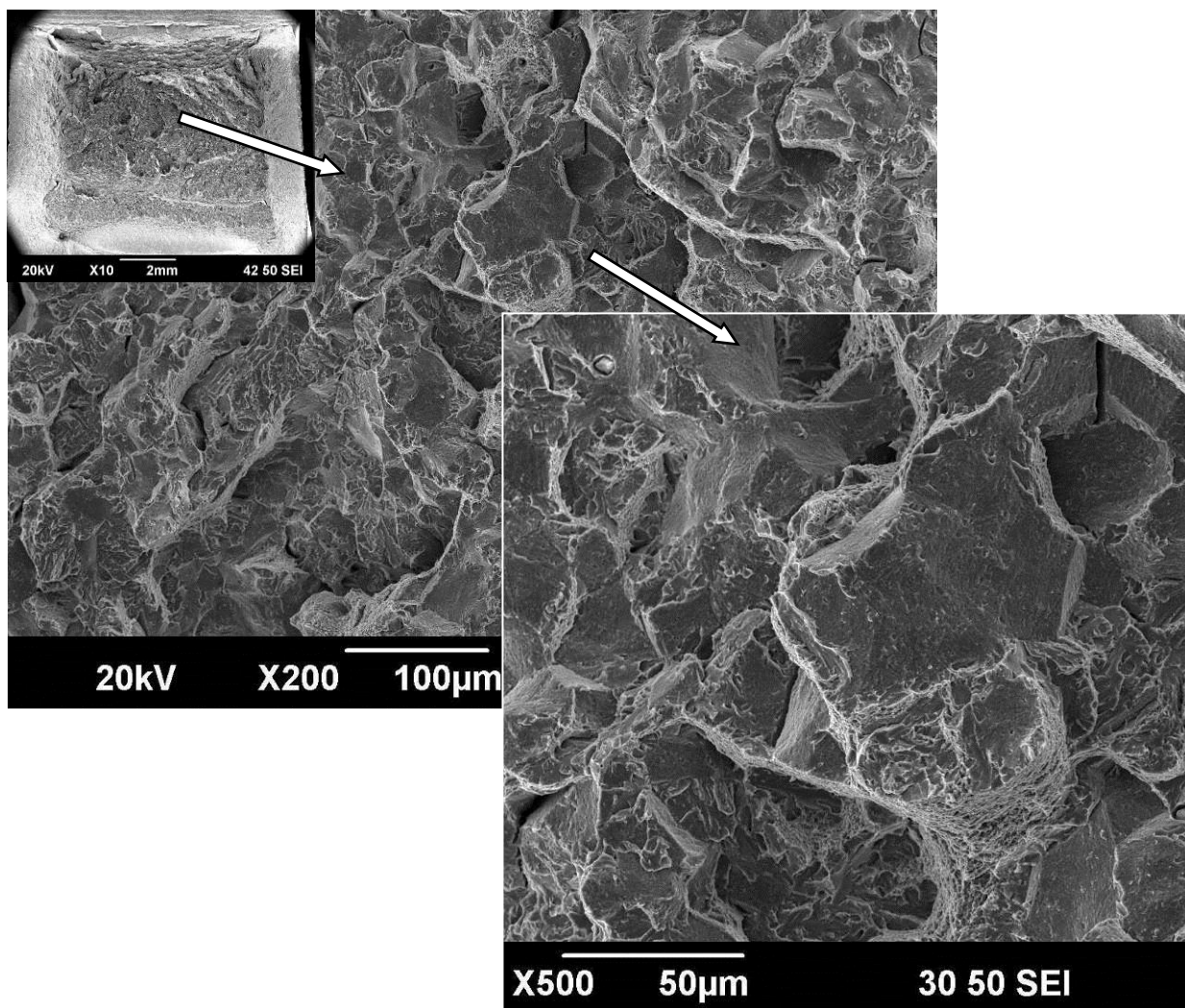
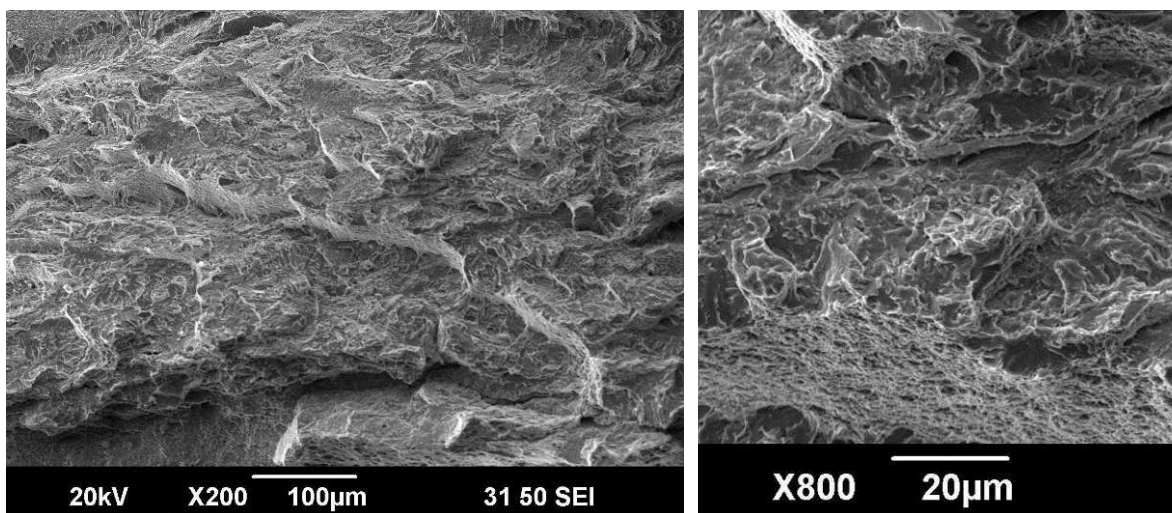


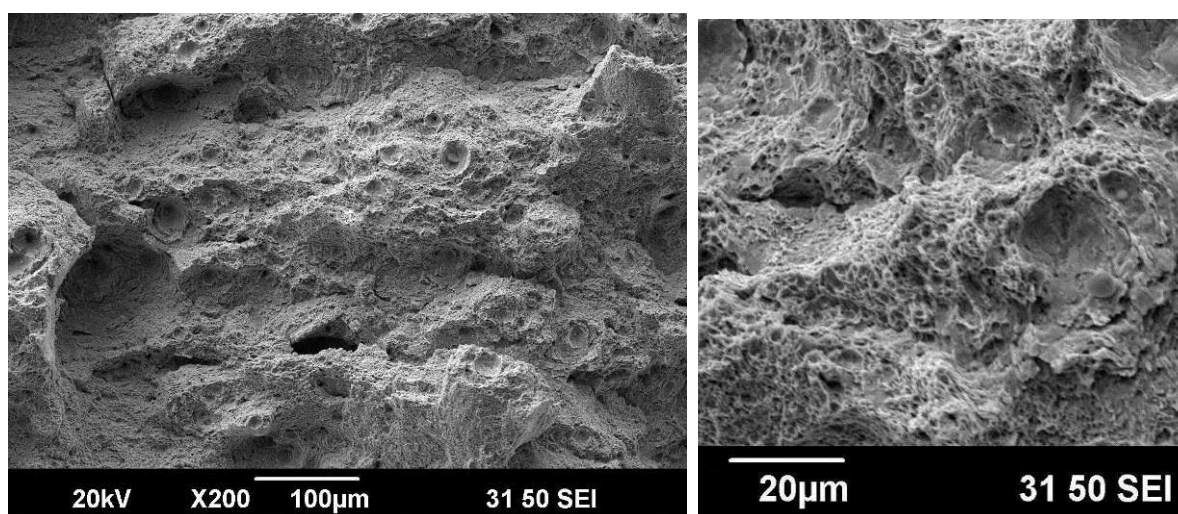
Рисунок 4.6 – Характерный вид излома стали 20X13, пл.3, подвергнутой закалке от 1000 °С с одночасовым отпуском при температуре 700°С. Температура испытания +20 °С.

В случае ВТМО разрушение протекает преимущественно вязко, по телу зерна (рисунок 4.7). Наблюдается дуплексный вязкий излом (состоящий из крупных и мелких ямок), характерный для вязкого транскристаллитного разрушения отпущенных высокохромистых среднеуглеродистых сталей.

Таким образом, повышение ударной вязкости стали 20X13 при ВТМО следует связывать с затруднением интеркристаллитного разрушения.



а)



б)

Рисунок 4.7 – Характерный вид излома стали 20Х13, пл.3, подвергнутой ВТМО при 950 °С (а) и 900 °С (б) с одночасовым отпуском при температуре 700°С. Температура испытания +20 °С.

Также было исследовано влияние ВТМО на структуру и свойства стали марки 15Х13Н2. Микроструктура этой стали в случае нагрева на 1000 °С характеризуется размером зерна 7-8 балла. Образцы, деформированные при температурах 1000-900 °С также, как и в случае стали 20Х13 не имели признаков рекристаллизации аустенита, а на границах вытянутых вдоль направления прокатки зерен наблюдается характерная для ВТМО зубчатость. Такой характер структуры практически не изменяется при варьировании

температуры прокатки в интервале 1000-900 °С. Характерный вид микроструктуры стали 15X13H2 после ВТМО приведен на рисунке 4.8.

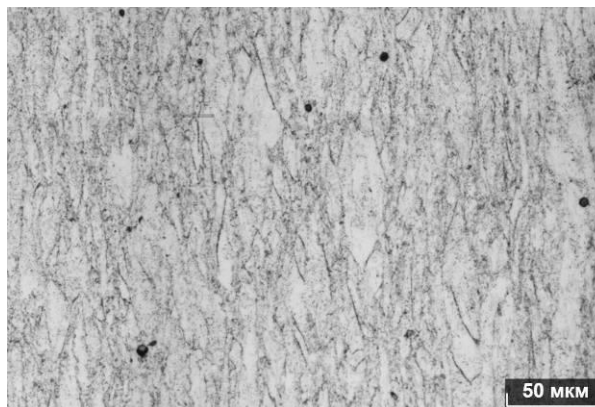


Рисунок 4.8 – Микроструктура стали 15X13H2, пл.4 после ВТМО с обжатием 30 % при температуре 900 °С.

После одночасового отпуска при 690 °С наблюдается небольшой эффект дополнительного упрочнения, созданный ВТМО (таблица 4.4). Рост прочностных характеристик сопровождается некоторым снижением пластичности. Так как сталь марки 15X13H2 содержит меньшее количество углерода, по сравнению со сталью 20X13, некоторое понижение прочности при снижении температуры прокатки от 950 до 900 °С выражается в меньшей степени, что, по-видимому, связано с меньшей объемной долей карбидной фазы, выделяющейся при осуществлении ВТМО.

Таблица 4.4 – Влияние ВТМО на механические свойства стали марки 15X13H2, пл.4. Окончательная обработка – одночасовой отпуск при 690 °С

Режим обработки	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV _{+21°C} , Дж/см ²	KCV _{-60°C} , Дж/см ²
Закалка от 1000 °С	674	824	17	68	179	47
ВТМО с деформацией при 1000 °С	709	841	17	66	161	87
ВТМО с деформацией при 950°С	713	844	16	65	160	80
ВТМО с деформацией при 900°С	731	848	16	66	167	76

Как было показано в главе 3, сталь марки 15X13H2 характеризуется более высокой ударной вязкостью, по сравнению со сталью марки 20X13. Это является причиной наблюдаемой тенденции к понижению ударной вязкости при температуре испытания $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при проведении ВТМО. Разрушение образцов стали марки 15X13H2 после обычной термообработки проходит вязко и ВТМО не изменяет характер излома (рисунок 4.9).

Практически двукратное повышение ударной вязкости наблюдается при температуре испытания минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом случае разрушение образцов стали после обычной термообработки проходит хрупко как по телу, так и по границам зерен (рисунок 4.10). Разрушение деформированных образцов проходит только по телу зерна, а, следовательно, повышение ударной вязкости стали 15X13H2 при ВТМО также следует связывать с затруднением интеркристаллитного разрушения.

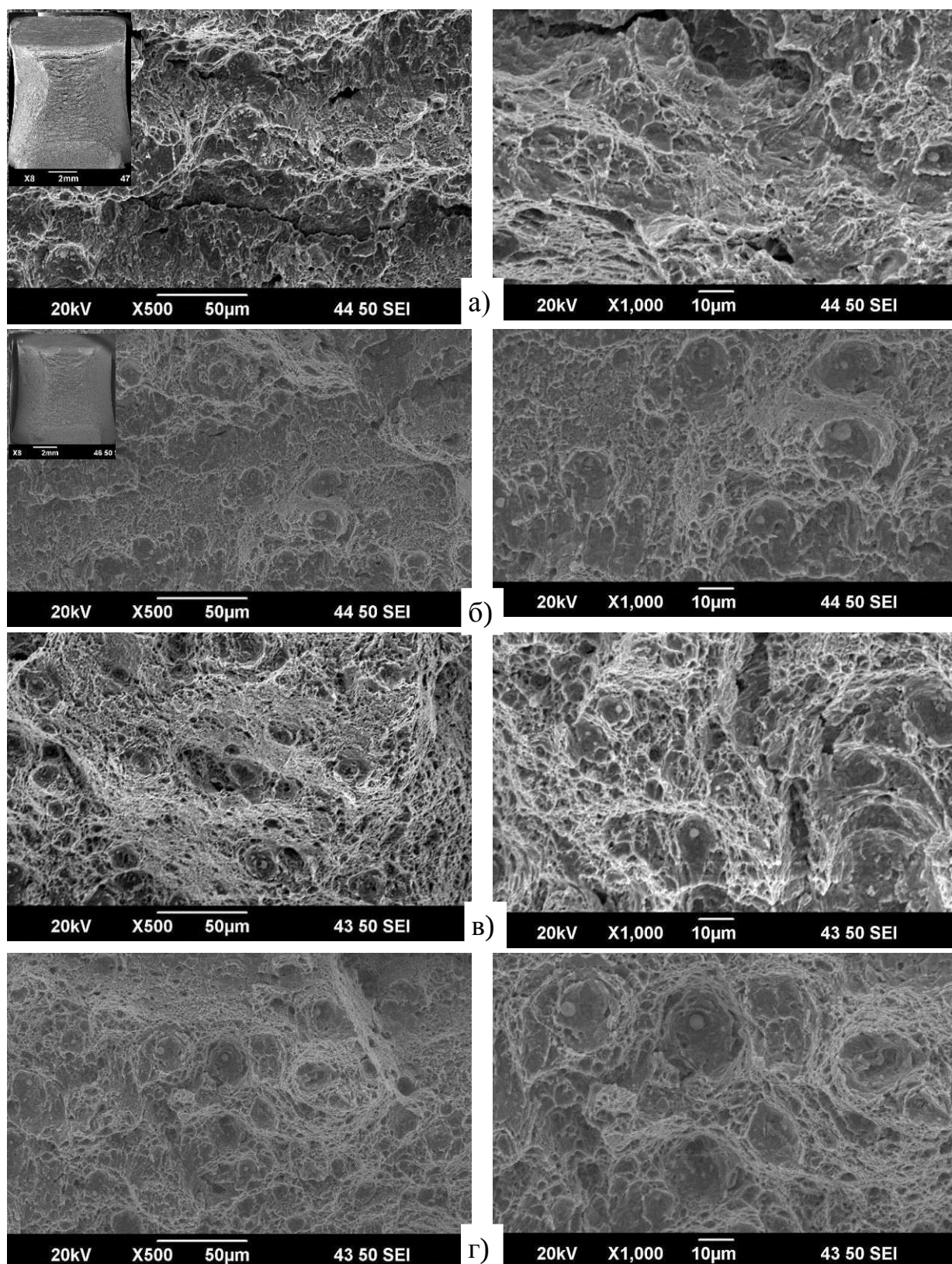


Рисунок 4.9 – Характерный вид излома стали 15X13H2, пл.4, подвергнутой закалке от 1000 °С (а), ВТМО с деформацией при температуре 1000 °С (б); ВТМО с деформацией при температуре 950 °С (в); ВТМО с деформацией при температуре 900 °С (г) и одночасовому отпуску при 690°С. Температура испытаний +20 °С

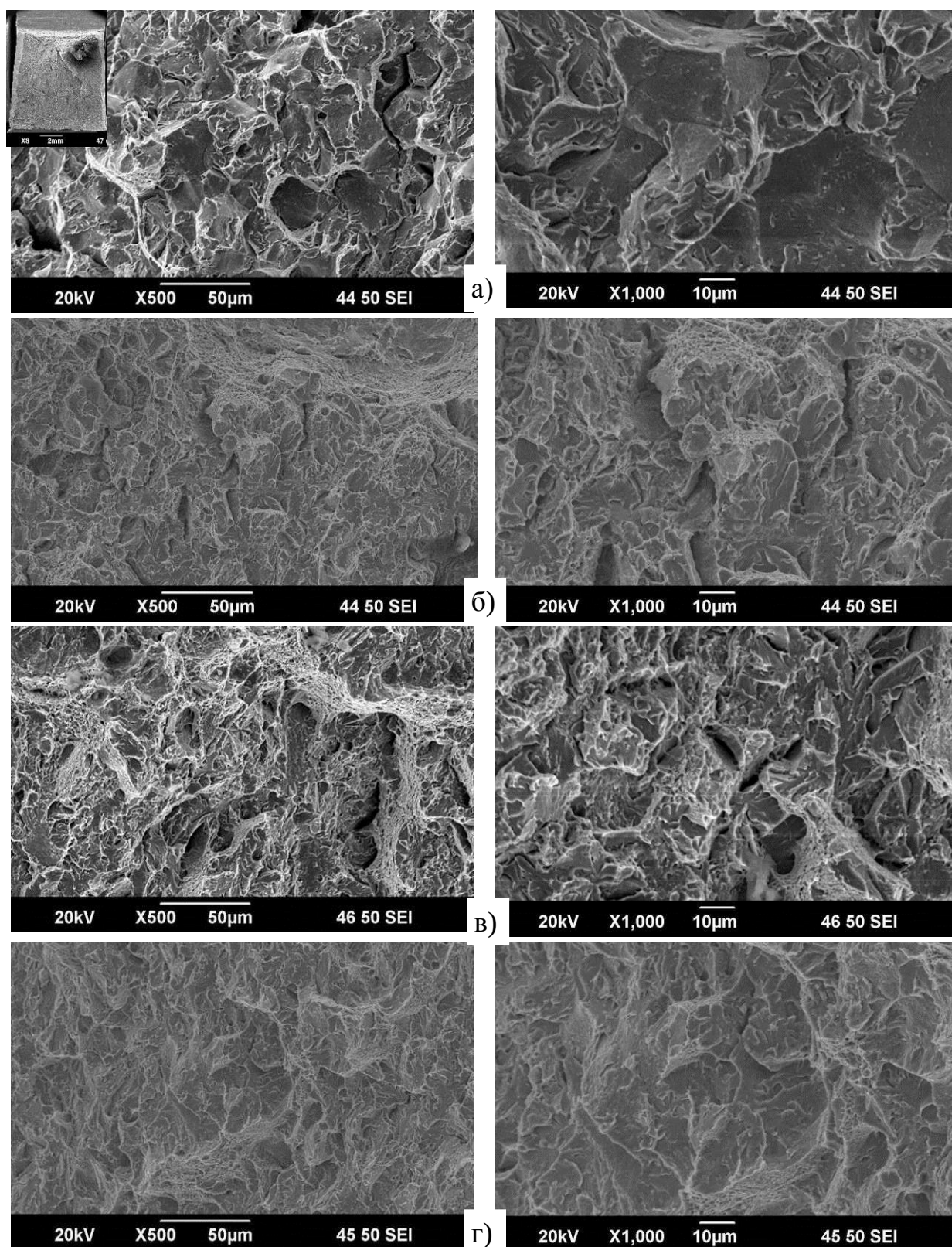


Рисунок 4.10 – Характерный вид излома стали 15X13H2, пл.4, подвергнутой закалке от 1000 °С (а), ВТМО с деформацией при температуре 1000 °С (б); ВТМО с деформацией при температуре 950 °С (в); ВТМО с деформацией при температуре 900 °С (г) и одночасовому отпуску при 690°С. Температура испытаний минус 60 °С

Как показано в главе 3, ударную вязкость высокохромистых сталей можно повысить, подвергая их термической обработке, включающей закалку и двойной отпуск. Из сравнения данных, приведенных в таблицах 4.4 и 4.5, следует, что прочность, пластичность и ударная вязкость стали марки 15X13H2, термообработанной по такому режиму, изменяются незначительно, однако есть тенденция к повышению ударной вязкости (таблица 4.5). В случае двукратного отпуска ВТМО повышает ударную вязкость при минус 60 °С так же как и в случае однократного отпуска.

Таблица 4.5 – Влияние ВТМО на механические свойства стали марки 15X13H2, пл.4. Окончательная обработка – двукратный одночасовой отпуск при 690 °С и 630 °С

Режим обработки	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV _{-60°C} , Дж/см ²
Закалка от 1000 °С	659	797	17	67	59
ВТМО с деформацией при 950°С	693	817	15	66	87

Представляло интерес изучить влияние ВТМО на микроструктуру и механические свойства стали марки 02X13H2МФ, относящейся к классу «супер-хром» и используемой для производства труб в Японии и США. Микроструктура этой стали в случае нагрева на 1000 °С характеризуется размером зерна 6 балла. Образцы, деформированные при всех выбранных температурах (1000-900 °С), также не имели признаков рекристаллизации аустенита. На границах зерен, вытянутых вдоль направления прокатки, наблюдается характерная для ВТМО зубчатость (рисунок 4.11).



а)



б)

Рисунок 4.11 – Микроструктура стали марки 02X13H4M, пл.2 после закалки в масло от 1000 °C без VTMO (а) и после VTMO при 900 °C (б)

Сталь 02X13H4M подвергали отпуску при 650 °C, то есть при более низкой температуре чем стали 15X13H2 и 20X13, так как легирование никелем сопровождалось значительным снижением точки A_{C1} . Как и в случае сталей 20X13 и 15X13H2, термомеханическая обработка обеспечила лишь относительно небольшое дополнительное упрочнение этой стали. Но ввиду того, что при осуществлении VTMO карбидообразование в аустенитной области не получило существенного развития, для нее наблюдалась другая зависимость прочности от температуры деформации: дополнительный эффект термомеханического упрочнения возрастал при снижении температуры прокатки от 1000 до 900 °C (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Влияние ВТМО на механические свойства стали марки 02Х13Н2М, пл.2. Окончательная обработка – одночасовой отпуск при 650 °С.

Режим обработки	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV _{+21°C} , Дж/см ²	KCV _{-60°C} , Дж/см ²
Закалка от 1000 °С	775	863	17	75	194	148
ВТМО с деформацией при 1000°С	828	902	15	71	186	142
ВТМО с деформацией при 950°С	830	907	17	74	180	138
ВТМО с деформацией при 900°С	858	929	15	76	162	145

Что касается пластичности, то для стали 02Х13Н2М характерна следующая закономерность: увеличение прочности при ВТМО сопровождается небольшим ее снижением.

Иной характер влияния ВТМО оказала на ударную вязкость стали 02Х13Н4М. Эта сталь по сравнению со сталью 20Х13 имеет в высокоотпущенном состоянии больший уровень KCV. Ему соответствует вязкий транскристаллитный характер разрушения вплоть до -60 °С. Такой же тип разрушения наблюдался и у термомеханически упрочненных образцов (рисунок 4.12). При отсутствии принципиального изменения характера разрушения положительное влияние ВТМО на ударную вязкость отсутствовало. После этой обработки уровень KCV тоже несколько понизился по сравнению с недеформированным состоянием.

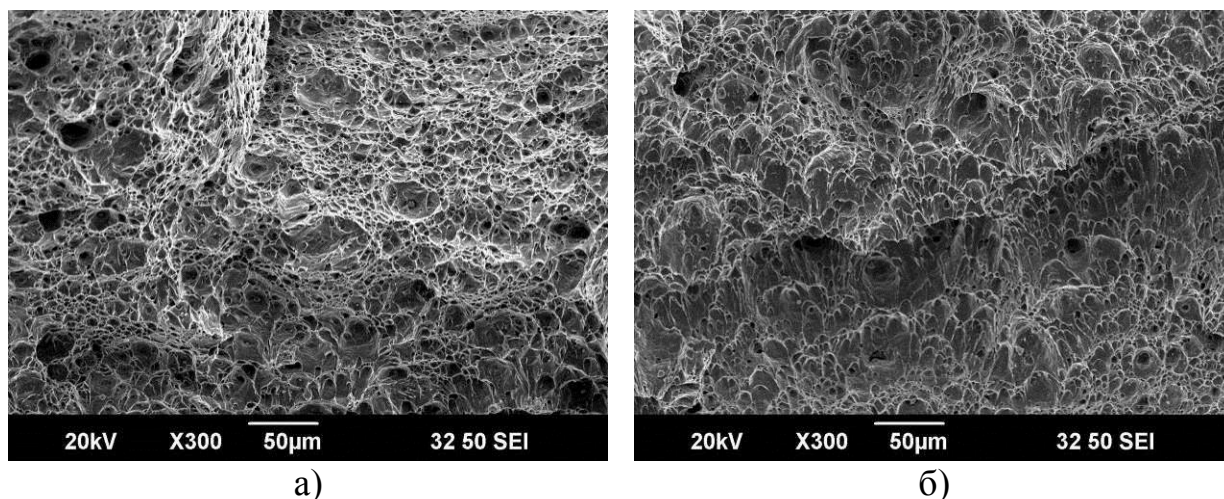


Рисунок 4.12 – Характерный вид излома стали 02X13H4М, пл.2, подвергнутой следующим обработкам: а) Закалка от 1000 °С с одночасовым отпуском при 650°С; б) ВТМО с деформацией при температуре 1000 °С с одночасовым отпуском при 650°С. Температура испытаний +21°С

Таким образом, при ВТМО высокохромистых сталей, закаливаемых на мартенсит и подвергаемых высокому отпуску, реализуются закономерности, которые ранее были выявлены на сложнолегированных высокоотпущенных сталях [83, 111, 112]:

- Проведение ВТМО может осложняться преждевременным обеднением аустенита углеродом и образованием карбидов при подстуживании от температур аустенитизации до температур прокатки и последующем деформировании. Выделение карбидов неоптимальной степени дисперсности отрицательно влияет на эффект термомеханического упрочнения.

- Если при высоком отпуске отсутствует развитие процессов охрупчивания, то ВТМО, увеличивая прочностные свойства, несколько снижает ударную вязкость.

- ВТМО ослабляет развитие интеркристаллитного охрупчивания, обусловленного выделением межзеренных карбидов или образованием зернограницных сегрегаций вредных примесей (обратимая отпускная хрупкость).

Одной из основных причин торможения развития интеркристаллитных трещин после ВТМО является зубчатое строение границ зерен [83]. Микротрещина, возникающая в пределах одного элемента зубчатости, оказывается отделенной от соседней микротрещины и их слияние в общую трещину сопровождается пластической деформацией приграничных районов. ВТМО также влияет на сегрегацию примесей на границах аустенитных зерен. Есть основания считать, что процессы, происходящие при горячей деформации, способствуют очищению границ зерен от примесей. Не вызывает сомнений, что это общие закономерности воздействия ВТМО на состояние границ зерен реализуются и на высокохромистых сталях.

Известно, что при ВТМО некоторых сталей и сплавов может существенно изменяться характер выделения межзеренных карбидов, в частности их морфология, что также влияет на склонность к развитию межзеренных трещин [83]. Но такого эффекта при исследовании стали 20Х13 не обнаружено: в недеформированных и деформированных образцах на границах зерен наблюдали глобулярные частицы близкой степени дисперсности.

4.3 Влияние ВТМО на обратимую отпускную хрупкость стали 20Х13

Как видно из данных, приведенных выше, ВТМО эффективно подавляет интеркристаллитное разрушение высокоотпущенных сталей. Это позволило предсказать, что такая обработка может эффективно подавить обратимую отпускную хрупкость стали 20Х13.

Для оценки влияния ВТМО на развитие обратимой отпускной хрупкости использовали два вида термической обработки:

1. Закалка от 1000 °С и одночасовой отпуск при 700°С;
2. ВТМО с деформацией при температурах 950 и 900 °С и одночасовой отпуск при 700°С.

Далее заготовки подвергали охрупчивающему десятичасовому отпуску при 520 °С.

Испытания ударной вязкости в широком интервале температур показали, что такой провоцирующий нагрев сопровождался существенным охрупчиванием стали. Судя по положению серийной кривой ударной вязкости, температура вязкохрупкого перехода лежит в области положительных температур (рисунок 4.13). Недеформированные образцы лишь при +100 °С претерпевают преимущественно вязкое транскристаллитное разрушение: изломы имеют ямочное дуплексное строение. Но даже в этом случае в средней части изломов в небольшом количестве встречаются хрупкие зернограницные фасетки. При снижении температуры испытания до комнатной температуры изломы недеформированных образцов становятся полностью хрупкими интеркристаллитными (рисунок 4.14 а).

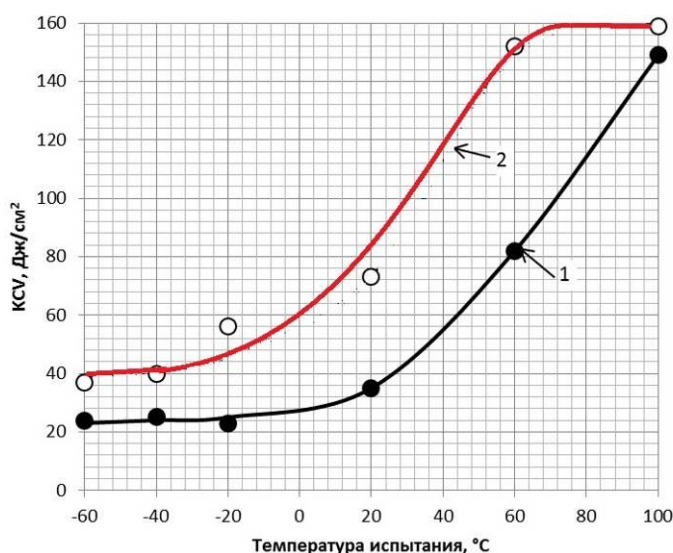


Рисунок 4.13 – Серийные кривые ударной вязкости стали 20Х13, пл.3 после отпуска 700 °С, 1 ч + 520 °С, 10 ч:

1 – без деформации; 2 – ВТМО с деформацией при 900 °С

ВТМО с деформацией при 900°С приводит к смещению серийной кривой ударной вязкости в сторону более низких температур и понижению порога хладноломкости. При всех исследованных температурах испытания ВТМО подавила интеркристаллитное разрушение, заменив его транскристаллитным. Судя по ямочному строению изломов, транскристаллитное разрушение деформированных образцов при +100...+20°С протекает вязко (рисунок 4.14 б). Наблюдаемому уменьшению ударной

вязкости при снижении температуры испытания в этом интервале соответствует уменьшение размеров и глубины ямок в изломах. При более низких температурах испытания ($-40 \dots -60^{\circ}\text{C}$) на поверхности разрушения наряду с участками вязкого разрушения появляются фасетки скола.

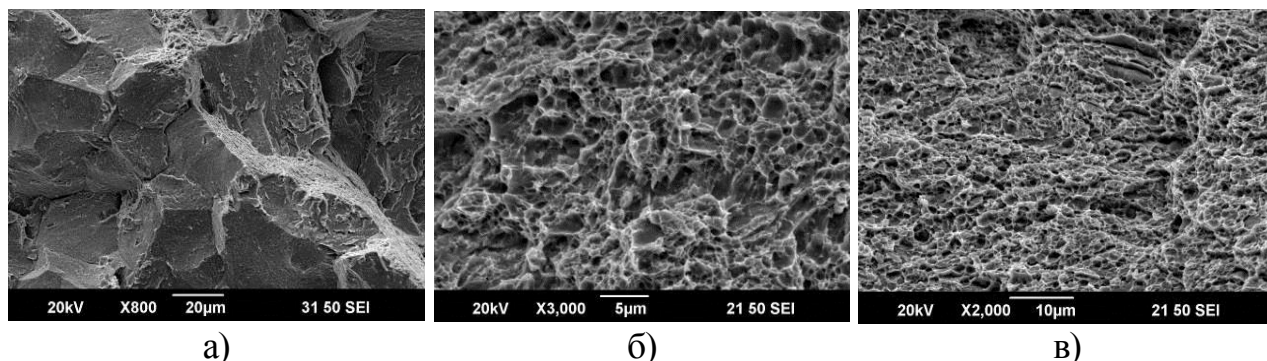


Рисунок 4.14 – Характерный вид изломов стали 20X13, пл.3, подвергнутой следующей обработке: Закалка от 1000°C , температура испытания $+20^{\circ}\text{C}$ (а). ВТМО с деформацией при температуре 900°C , температуры испытаний $+100^{\circ}\text{C}$ (б) и минус 60°C (в). Окончательная обработка – одночасовой отпуск при 700°C с последующим нагревом до 520°C и десятичасовой выдержкой

Выводы к главе 4

1. При горячей пластической деформации со скоростью 1 с^{-1} до обжата 50 % существенных различий в характере деформационного упрочнения исследованных высокохромистых сталей не наблюдается.

2. ВТМО в интервале температур 1000-900 °С с обжатием 30 % и скоростью деформации 1 с^{-1} обеспечивает небольшое повышение прочностных свойств при некотором снижении пластичности высокоотпущенных сталей 20Х13 и 15Х13Н2.

3. Влияние ВТМО на ударную вязкость зависит от особенностей разрушения высокоотпущенных сталей при динамическом нагружении. Если сталь претерпевает хотя бы частичное интеркристаллитное разрушение, то ВТМО, затрудняя его развитие, повышает ударную вязкость (20Х13 при температуре испытания +20 °С, 15Х13Н2 при температуре испытания минус 60 °С). Когда разрушение происходит полностью транскристаллитным путем, благоприятное влияние ВТМО на ударную вязкость не реализуется (02Х13Н4М, 15Х13Н2 при температуре испытания +20°С).

4. Эффект упрочнения при ВТМО для исследованных сталей различен. ВТМО увеличивает прочностные характеристики стали 20Х13 при температурах деформации 950-1000 °С. Упрочнение на стали 20Х13, деформированной при температуре 900 °С, несколько меньше, что обусловлено осложнением выделения карбидной фазы. В случае сталей марок 15Х13Н2 и 02Х13Н4М эффект упрочнения несколько повышается при снижении температуры деформации от 1000 до 900 °С.

5. ВТМО ослабляет развитие обратимой отпускной хрупкости стали 20Х13. В связи с заменой интеркристаллитного разрушения транскристаллитным.

Глава 5. Промышленное освоение

На основании результатов проведенных исследований для производства труб группы прочности L80 13Cr в хладостойком исполнении была выбрана сталь марки 15X13H2, выплавленная в условиях АО «ВТЗ». Для осуществления термической обработки обсадных труб из стали 15X13H2, пл.2 в производственных условиях АО «ВТЗ» рекомендован следующий режим:

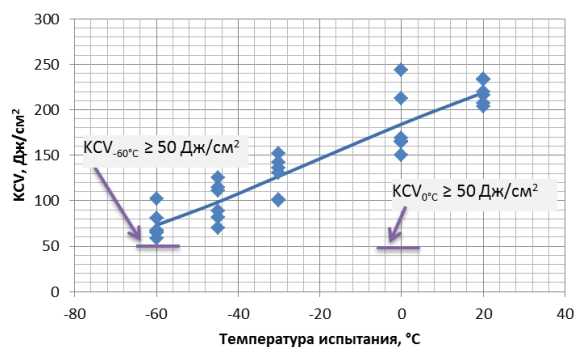
- закалка с охлаждением на воздухе от температуры 950 °С;
- 2-я закалка от температуры 760 °С;
- отпуск при температуре 630-640 °С, калибрование, теплая правка.

Однако реализовать этот режим на практике удалось только для муфтовых заготовок. Это связано с тем, что трубы размером 168,28×8,94 мм имели после прессования и закалки значительную кривизну, что затрудняло проведение 2-ого отпуска в печи с шагающими балками и калибрование труб. В связи с этим потребовалось проведение операции холодной правки труб после второй закалки (закалки из МКИ). Для обеспечения пластичности металла труб, необходимой для холодной правки, температура второй закалки труб была снижена до 700 °С. Результаты испытаний механических свойств труб и муфтовых заготовок после окончательной термообработки приведены в таблице 5.1.

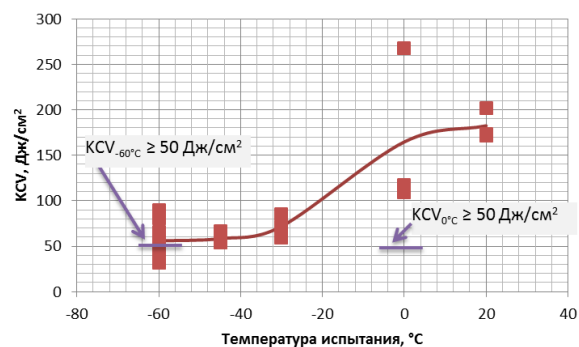
Таблица 5.1 – Результаты испытаний механических свойств труб и муфтовых заготовок из стали марки 15X13H2 после окончательной термообработки

№ плавки	σ _В , МПа	σ _Т , МПа	δ, %	Ударная вязкость			Твердость, HRC
				KCV ^{0°С} , Дж/см ²	KCV ^{-30°С} , Дж/см ²	KCV ^{-60°С} , Дж/см ²	
Трубы размером 168,28×8,94 мм							
пл. 1	779	577	25,8	262	–	162	20,5
пл. 2	755	613	28,7	240	–	121	20,0
Муфтовые заготовки размером 187,71×24,0 мм							
пл.1	800	588	24,5	191	–	96	21,0
пл.1	797	574	18,7	158	–	-	21,5
ТУ 14-ЗР-114-2011	не менее 655	552-655	не менее 16	–	–	не менее 50	не более 23

Результаты, полученные при приемо-сдаточных испытаниях, в дальнейшем были подтверждены при приемочных испытаниях бесшовных обсадных труб размером 168,28×8,94 мм группы прочности L80 тип 13CrS из стали мартенситного класса марки 15X13H2 и муфт к ним, изготавливаемых по ТУ 14-ЗР-114-2011. Серийные кривые ударной вязкости труб и муфтовых заготовок в интервале температур +20 °С – минус 60 °С приведены на рисунке 5.1. Постепенное снижение значений ударной вязкости наблюдается при температуре испытания ниже 0 °С, при этом более интенсивно снижение происходит для муфтовых заготовок.



а)



б)

Рисунок 5.1 – Серийные кривые ударной вязкости обсадных труб (а) и муфтовых заготовок (б) из стали марки 15X13H2, пл.2 производства АО «ВТЗ»

На основании опыта, полученного при производстве обсадных труб из стали марки 15X13H2 на АО «ВТЗ», заданный комплекс механических свойств был получен после термообработки по режиму, включающему двукратную закалку и отпуск. При этом вторую закалку проводили из МКИ.

На ПАО «СинТЗ» первоначальное опробование режимов термической обработки проводили на трубах и трубных заготовках для муфт (15X13H2, плавки № 3 и 4 в таблице 2.1), которые обрабатывали по 3 режимам:

- режим № 1 – закалка 950 °C + отпуск 690 °C (2 ч);
- режим № 2 – первая закалка 950 °C + вторая закалка 760 °C (2 ч) + отпуск 640 °C (2 ч);
- режим № 3 – первая закалка 950 °C (такт 25/50с) + вторая закалка 730 °C (2 ч) + отпуск 640 °C (2 ч).

В результате термообработки по режиму № 1 не удалось получить требуемые значения ударной вязкости при температуре испытания минус 60 °C, кроме того было превышение заданных значений предела текучести (рисунок 5.1). После двукратного отпуска с нагревом в двухфазную $\alpha + \gamma$ область (730 и 760 °C) требуемый комплекс механических свойств получен

как на трубах, так и на муфтовых заготовках. При этом ударная вязкость муфтовых заготовок имела более низкие значения по сравнению с трубами.

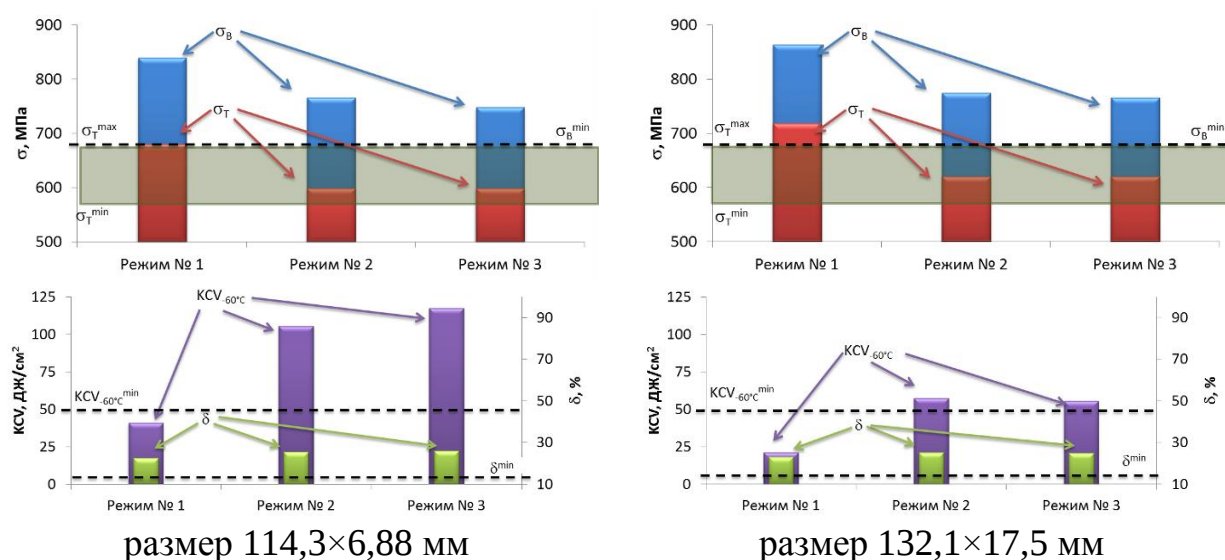
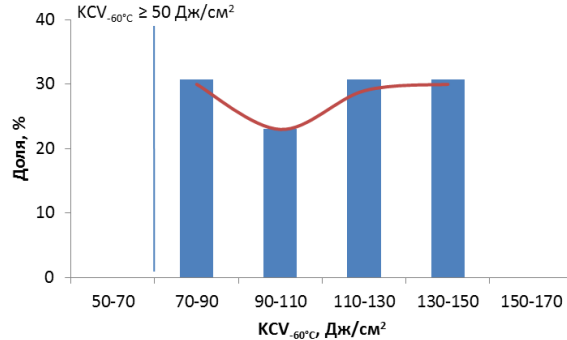
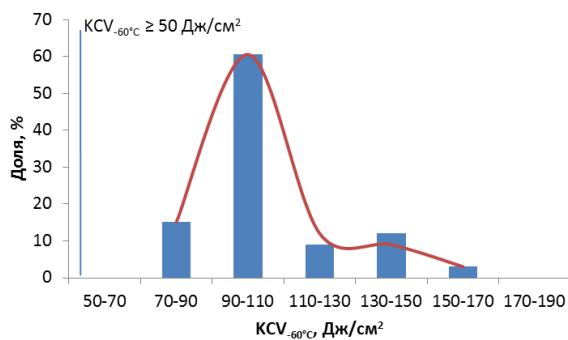
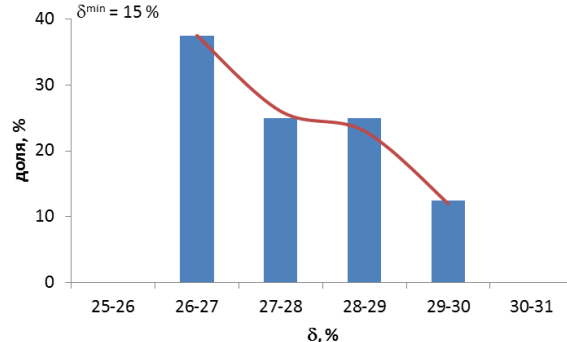
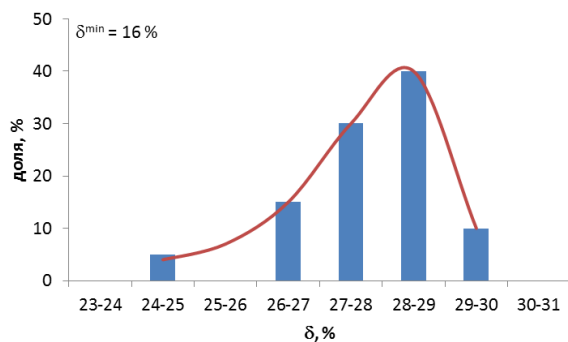
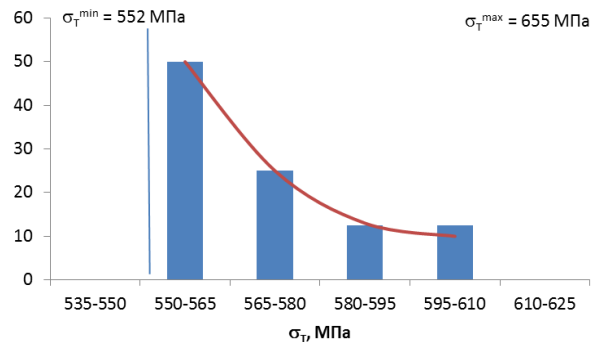
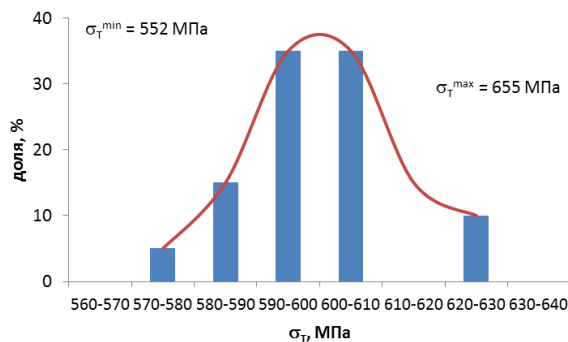
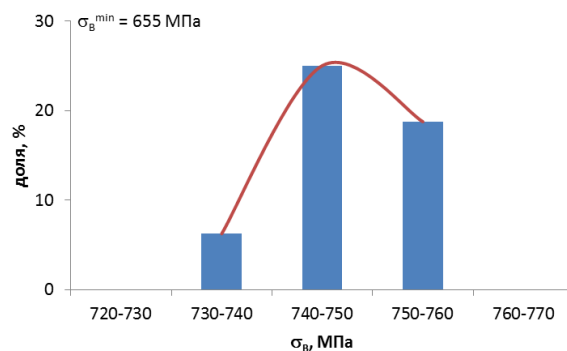
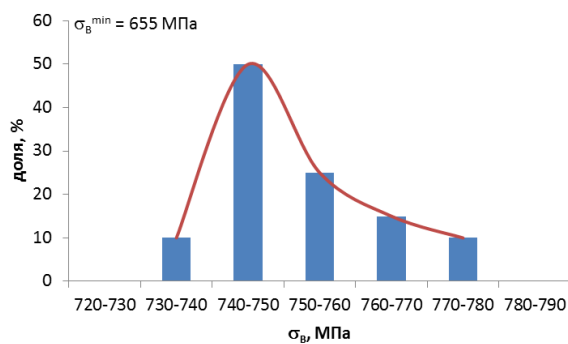


Рисунок 5.1 – Результаты механических испытаний опытных труб и муфтовых заготовок из стали марки 15X13H2, пл. 3.

Следующим шагом после термообработки опытных труб и муфтовых заготовок была обработка сигнальных партий, которую проводили по следующим режимам:

- трубы: первая закалка от 950 °С + вторая закалка от 730 °С (1,5 ч) + отпуск при 615 °С (1,5 ч);
- муфтовые заготовки: первая закалка от 950 °С + вторая закалка от 760 °С (2,0 ч) + отпуск при 645°С (2,0 ч).

По окончании термообработки сигнальных пакетов были проведены приемо-сдаточные испытания 10-ти партий труб и 3-х партий муфтовых заготовок, результаты которых приведены на рисунке 5.2 в виде гистограмм распределения механических свойств.



114,3×6,88 мм

132,1×17,5 мм

Рисунок 5.2 - Результаты испытаний механических свойств сигнальных партий труб и муфтовых заготовок. Количество испытанных партий: труб - 10; муфтовых заготовок – 3

По всем показателям, определенным при испытаниях на растяжение и ударный изгиб были получены удовлетворительные значения, с достаточным «запасом» по отношению к требуемым предельным значениям.

Во время проведения испытаний сигнальных партий была оценена хладостойкость исследуемой стали путем построения сериальных кривых ударной вязкости и ДВС в интервале температур испытаний от +20 до -60 °С (рисунок 5.3). Хотя интенсивность снижения значений ударной вязкости возрастает при температурах ниже минус 20 °С, её значения при температуре минус 60 °С имеют достаточно большой «запас» по сравнению с требованиями ТУ 14-3Р-121-2011 (не менее 50 Дж/см²). Определение порога хладноломкости по величине ДВС, равной 50 %, показало, что его значения находятся ниже температуры минус 60 °С.

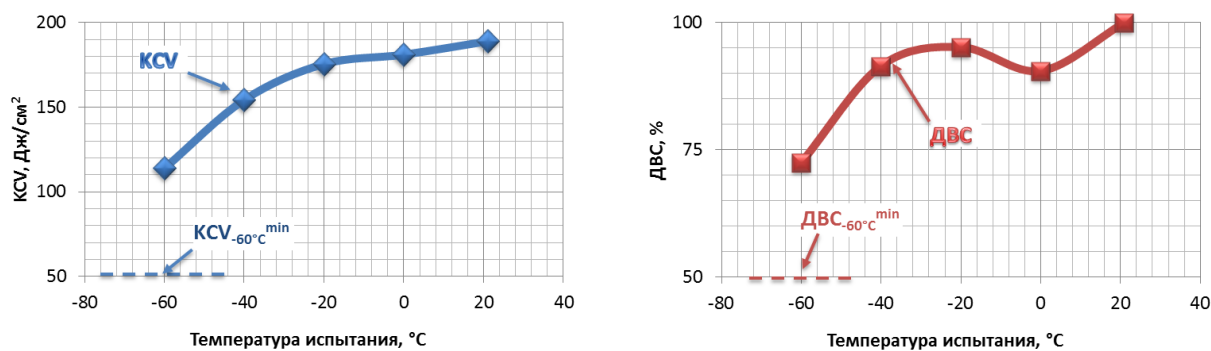
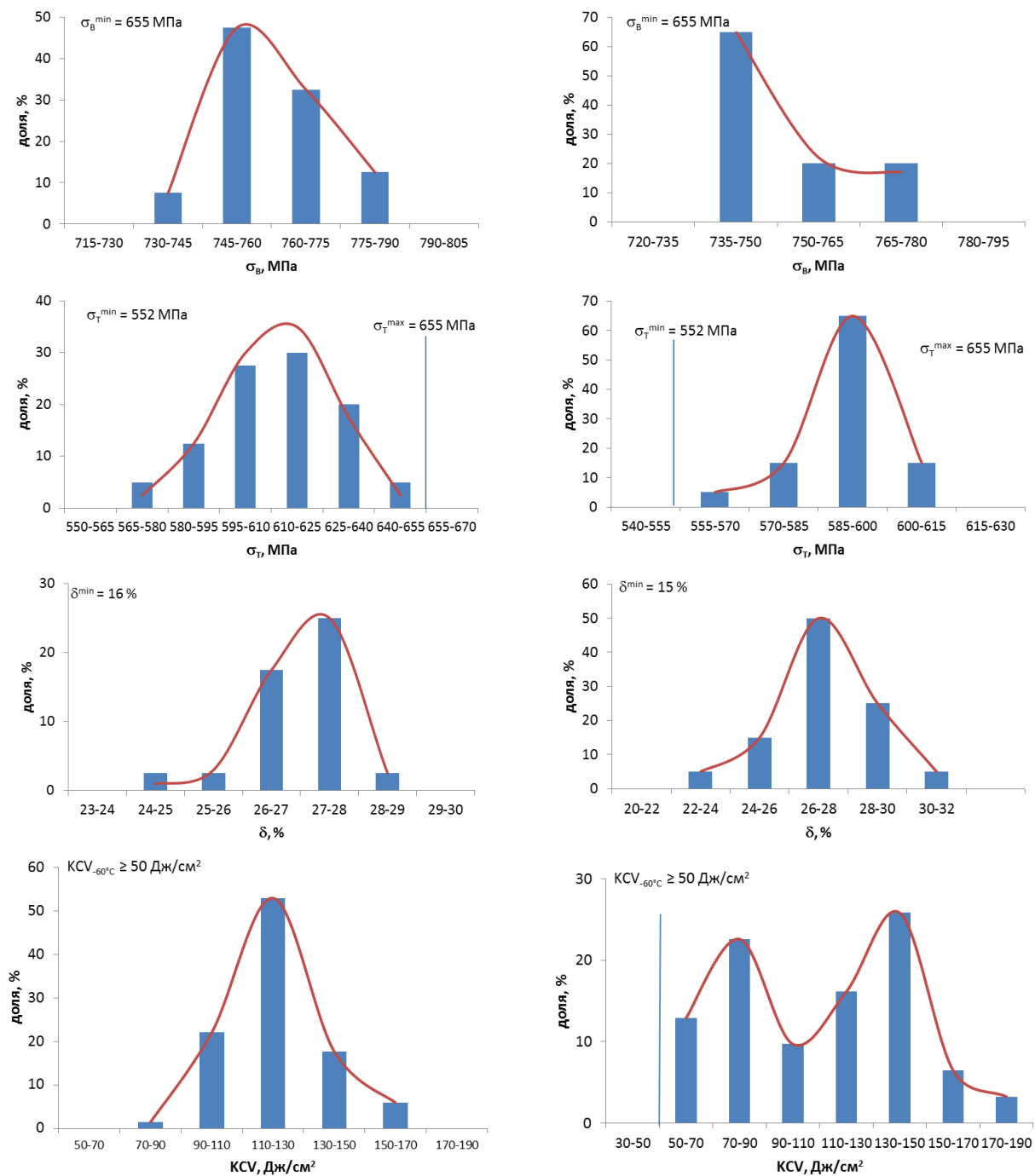


Рисунок 5.3 – Сериальные кривые ударной вязкости и ДВС труб размером 114,3×6,88 мм из стали марки 15X13Н2

На основании результатов испытаний сигнальных партий труб с целью увеличения «запаса» по прочностным свойствам, температура отпуска для муфтовых заготовок была понижена от 645 °С до 630-635 °С.

Была проведена термическая обработка 17 промышленных партий труб и 10 партий муфтовых заготовок. Все партии были сданы с первого предъявления, механические свойства представлены рисунке 5.4.

Существует определенная закономерность в том, что муфтовые заготовки из сталей типа 13Сг имеют более низкие значения KCV_{-60°C}, чем трубы, для которых предназначены данные муфты. Данный факт отмечен как при производстве труб на ПАО «СинТЗ», так и на АО «ВТЗ».



114,3×6,88 мм

132,1×17,5 мм

Рисунок 5.4 - Результаты испытаний механических свойств промышленных партий труб и муфтовых заготовок. Количество испытанных партий: труб – 17; муфтовых заготовок – 10

Таким образом, в IV квартале 2013 г. на ПАО «СинТЗ» был выполнен заказ ПАО «Газпром» на изготовление опытно-промышленной партии насосно-компрессорных труб размером 114,30×6,88 мм группы прочности L80 13CrS с резьбовым соединением «ТМК UP FMT» объемом 250 тонн. Трубы, изготовленные по данному заказу, были выбраны в качестве объекта для опытно-промышленных испытаний.

На скважине № 4613 куста № 46 Бованенского НГКМ в марте 2013 г. в соответствии с Программой опытно-промышленных испытаний был проведен спуск колонны НКТ размером 114,30×6,88 мм производства ПАО «СинТЗ» по ТУ 14-3Р-121-2011.

В ходе производства опытно-промышленной партии проведены ее приемочные испытания в соответствии с требованиями СТО Газпром 2.4.1-229-2008. В Протоколе опытно-промышленных испытаний отмечено, что качество и комплектность НКТ размером 114,30×6,88 мм производства ПАО «СинТЗ» отвечает требованиям ТУ 14-3Р-121-2011 и требованиям ПАО «Газпром».

Акт о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы приведен в Приложении А.

Выводы к главе 5

1. Наиболее важным результатом работы является разработка состава стали марки 15Х13Н2 и технологии термической обработки, что позволило выполнить заказ ПАО «Газпром» на изготовление опытно-промышленной партии НКТ размером 114,30×6,88 мм группы прочности L80 тип 13CrL в хладостойком исполнении с резьбовым соединением «ТМК UP FMT» объемом 250 тонн. Разработанный состав стали марки 15Х13Н2 позволил осуществить выплавку, разливку стали и изготовление передельных труб в условиях АО «ВТЗ», не прибегая к услугам сторонних поставщиков трубной заготовки, и снизить себестоимость производства данного вида труб.

2. Разработаны технические условия ТУ 14-3Р-114-2011 «Трубы обсадные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMC» и «ТМК UP GF» для месторождений ПАО «Газпром» и ТУ 14-3Р-121-2011 «Трубы насосно-компрессорные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMT» и «ТМК UP PF» для месторождений ПАО «Газпром».

Общие выводы и результаты работы:

1. Показано, что сталь марки типа 20X13, применяемая для производства обсадных и насосно-компрессорных труб с минимальным пределом текучести 552 МПа, предназначенных для эксплуатации на газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождениях, содержащих в добываемой продукции диоксид углерода, имеет ряд ограничений. Фактором, ограничивающим ее применение в холодных макроклиматических районах, является склонность к хрупкому разрушению. Снижение содержания углерода до 0,15 % и дополнительное легирование стали никелем в количестве 2 % позволяет одновременно увеличить предел текучести от 650 до 740 МПа, предел прочности от 820 до 870 МПа и ударную вязкость от 44 до 97 Дж/см² при температуре испытания минус 30 °С. Дополнительное увеличение хладостойкости можно обеспечить применением закалки из МКИ при сохранении эквивалентных прочностных характеристик.

2. Проведен анализ микроструктуры и свойств группы сталей типа «супер-хром», обладающих повышенными прочностными свойствами и высокой ударной вязкостью при отрицательных температурах. На основе полученных данных разработана и опробована в промышленных условиях марка стали 10X13H2МФ, которая за счет рационального химического состава обеспечивает достижение высокого комплекса механических свойств: предел текучести 870 МПа, предел прочности 950 МПа и ударную вязкость 51 Дж/см² при температуре испытания минус 60 °С.

3. ВТМО, заключающаяся в совмещении пластической деформации со степенью 30 % при температурах от 900 до 1000 °С с последующей закалкой на мартенсит, обеспечивает увеличение прочностных характеристик сталей 20X13, 15X13H2 и 02X13H4М в высокоотпущенном состоянии. Уровень прочности сталей 15X13H2 и 02X13H4М, достигаемый при ВТМО, тем больше, чем ниже температура прокатки. Для стали 20X13 при снижении температуры прокатки до 900 °С эффект упрочнения несколько снижается, что обусловлено заметной интенсификацией выделения карбидной фазы при осуществлении ВТМО.

4. Влияние ВТМО на ударную вязкость зависит от особенностей разрушения высокоотпущенных сталей при динамическом нагружении. Если при комнатной и отрицательных температурах нагружения сталь претерпевает хотя бы частичное интеркристаллитное разрушение, то ВТМО, затрудняя его развитие, повышает ударную вязкость (20Х13 и 15Х13Н2). Когда разрушение происходит полностью транскристаллитным путем, то благоприятное влияние ВТМО на ударную вязкость не реализуется (02Х13Н4М).

5. Установлено, что ВТМО эффективно ослабляет развитие обратимой отпускной хрупкости стали 20Х13. Этот эффект сопровождается заменой интеркристаллитного разрушения транскристаллитным.

6. Рекомендованы и опробованы химические составы и технология термической обработки обсадных и насосно-компрессорных труб групп прочности от L80 до P110 (предел текучести от 552 до 965 МПа) из сталей на основе 13Сг как в обычном, так и в хладостойком исполнении для применения на месторождениях ПАО «Газпром». Это позволило компании ТМК организовать производство насосно-компрессорных труб в условиях ПАО «СинТЗ», не прибегая к услугам сторонних поставщиков трубной заготовки. Продукция из стали марок 20Х13, 15Х13Н2, 10Х13Н2МФ и 04Х13Н5М2Б полностью соответствует установленным требованиям, в том числе обладает высокой стойкостью к равномерной и питтинговой коррозии в среде, содержащей диоксид углерода (скорость коррозии не более 0,1 мм/год) и может быть использована для выполнения заказов как российских, так и зарубежных потребителей.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору, д.т.н. Пышминцеву И.Ю. и профессору, д.т.н. Смирнову М.А, а также сотрудникам кафедры Физического металловедения и физики твердого тела ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» и коллективу ОАО «РосНИТИ» за содействие в выполнении работы и ценные замечания по содержанию диссертации.

Список использованных источников

1. Шакиров, Э.И. Эксплуатация скважин коррозионного фонда «РН – Пурнефтегаз». Методы борьбы с коррозией / Э.И. Шакиров. // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 56 – 65.
2. V&M 13% Cr & Super 13% Cr steel grades for Sweet CO₂ corrosion service V&M – Режим доступа: http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf. (2014)
3. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1967 – 800 с.
4. JFE Steel Corporation - Pipes and Tubes – OCTG, Режим доступа: <http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/pipes/ru-octg/products/wcs.html>
5. API Spec 5CT. Обсадные и насосно-компрессорные трубы. Технические условия. — 9-е изд. – Американский нефтяной институт, 2011. – 287 с.
6. Jonathan Bellarby. Well Completion Design / Jonathan Bellarby. – V 56, Elsevier, 2009 – 711 p.
7. ANSI/NACEMR0175/ISO 15156-3. Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 3: Коррозионно-стойкие (CRAs) и другие сплавы, стойкие против растрескивания. – 2-е изд. – 2010. – 80 с.
8. Sumitomo Metal Industries Ltd, Режим доступа: <http://www.sumitomometals.co.jp/e/business/sm-series.pdf>
9. Перкас, М.Д. Высокопрочные мартенситностареющие стали / М.Д. Перкас, В.М. Кардонский – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
10. Курдюмов, Г.В. Пути повышения прочности и пластичности конструкционных сталей / Г.В. Курдюмов, Р.И. Энтин. // Вестник АН СССР. – 1967. – № 8. – С. 20-26.
11. Саррак, В.И. Взаимодействие углерода с дефектами в мартенсите / В.И. Саррак, С.О. Суворова // Физика металлов и металловедение. – 1968. – Т.26, вып 1. – С 147-156.

12. Изотов, В. И. Влияние величины исходного аустенитного зерна на структуру и предел текучести стали, закаленной на мартенсит / В. И. Изотов, В. В. Вознесенский, А. П. Башенко // Проблемы металловедения и физики металлов: сб. науч. тр. / Центр. науч.-исслед. ин-т черной металлургии. – М.: Металлургия, 1976. – № 3. – С. 192–199.
13. Могутнов, Б. М. Взаимодействие атомов углерода с дефектами в мартенсите / Б. М. Могутнов, В. И. Саррак, С. О. Суворова // Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения: сб. науч. тр. М.: Наука, 1972. – С. 80–96.
14. К.А. Ланская. Высокохромистые жаропрочные стали – М. Металлургия, 1967 г. 216 с.
15. Maalekian, M. The Effects of Alloying Elements on Steels (I) / M. Maalekian.– Technische Universitat Graz, 2007 – 36 p.
16. Келли А. Дисперсионное твердение. / Келли А., Никлсон Р., – М.: Металлургия – 1966. – 300 с.
17. Shtansky, D.V. Decomposition of martensite by discontinuous - like precipitation reaction in an Fe-17Cr-0.5C alloy / D.V. Shtansky, K.Nakai, Y. Ohmori. Acta Materialia – 2000 – 48/4 – PP. 969-983.
18. M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", New York-Toronto-London, 1958. – 1266 p.
19. Bhadeshia, H.K.D.H, Honeycombe, R.W.K, Steels: Microstructure and Properties, Elsevier Ltd., UK, 2006. – 344 p.
20. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. / Ф.Б. Пикеринг. – М. Металлургия, 1982. – 182 с.
21. Ладанова, Е.В. Микроструктурные превращения и процессы карбидообразования в зоне термического влияния в супермартенситных коррозионностойких сталях: дис. канд. техн. наук. 05.00.00 / Елена Владимировна Ладанова; Норвежский Университет Науки и Технологии (NTNU) – 2003 г – 234 с.

22. Hochanadel, P.W. Heat Treatment of Investment Cast PH 13-8 Mo Stainless Steel: Part I. Mechanical Properties and Microstructure / P.W. Hochanadel, C.V. Robino, G.R. Edwards, M.J. Cieslak, // Metallurgical and Materials Transactions – A, vol. 25A, – 1994 – PP. 789 - 797.
23. Gooch, T.G. Heat Treatment of Welded 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steels for Sour Service / T.G. Gooch // Supplement to the Welding Journal, – July 1995. – PP. 213-223.
24. Yukio, M. A martensitic stainless steel seamless pipe for linepipe / M. Yukio, K. Mitsuo, K. Tomoya // JFE Giho.– 2005.– № 9.– PP. 13-18.
25. Mitsuo, K. High Cr stainless steel OCTG with strength and superior corrosion resistance / K. Mitsuo, T. Takanori, S. Ken // JFE Giho.– 2005.– № 9.– PP. 7-12.
26. Deleu, E. Weldability and Hot Deformability of Different Supermartensitic Stainless Grades by Weld Simulation Testing / E. Deleu, A. Dhooze, J.-J. Dufrane // Supermartensitic Stainless Steels'99. – 1999. –№ 27.– PP. 84-87.
27. Bjarbo, A. Austenitizing, Hardening and Tempering of a Modified 12% Chromium Steel / A. Bjarbo // Scandinavian Journal of Metallurgy. – 1994 – vol. 23. – PP. 103-112.
28. Balan, K.P. Effect of Single and Double Austenitization Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of 16Cr-2Ni Steel / K.P. Balan, A. Venugopal Reddy, D.S. Sarma // JMEPEG. – June 1999 – Vol. 8(3). – PP. 385 - 393.
29. Berns, H. Phase Transformations During Tempering of the Fe-15Cr-1Mo- Martensites Containing Nitrogen or Carbon / H. Berns, S.N. Bugajchuk, V.A. Duz, R. Ehrhardt, V.G. Gariljuk, Y.N. Petrov, I.A. Yakubov, // Materials Technology, steel research 65 .– 1994 – № 10 – PP. 444 - 450.
30. Lovejoy, P.T. Structure and Constitution of Wrought Martensitic Stainless Steels / P.T. Lovejoy. – Handbook of Stainless Steels, ed. by D. Pechner and I.M. Bernstein, pub. by McGraw-Hill Book Company, New York, 1977, 928 p.

31. Каблов, Е.Н. Легирование и фазовая нестабильность высокопрочных коррозионностойких сталей. / Е.Н. Каблов, Г.С. Кривоногов // Всероссийский институт авиационных материалов/2001-203339. С 20
32. Hervé Marchebois / SSC performance of a Super 13% Cr martensitic stainless steel for octg: three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to P_{H_2S} , pH and chloride content / Hervé Marchebois, Jean Leyer // NACE Corrosion 2007 Conference & EXPO, 2007. – № 07090 –26 p.
33. Smith, L. Martensitic Stainless Steels in Context / L Smith, M Celant // SMSS 2002 conf. – 2002 – № 017 – 10 p.
34. ANSI/API Spec 5CRA. Спецификация по бесшовным трубам из коррозионно-стойкого сплава для использования в качестве обсадных, насосно-компрессорных труб и соединительных муфт. – 1-е изд. – Американский нефтяной институт, 2010. – 100 с.
35. ГОСТ Р ИСО 13680-2011 Трубы бесшовные обсадные, насосно-компрессорные и трубные заготовки для муфт из коррозионностойких высоколегированных сталей и сплавов для нефтяной и газовой промышленности технические условия.— Введ. 2011.-10-30.— : Стандартинформ, 2013. – 62 с.
36. Лукин, В.И. Свариваемость жаропрочных сталей мартенситного класса / В.И. Лукин, В.Е. Лазаренко, В.Г. Ковальчук // ISSN 0491-6441. Сварочное производство. -2004 - № 6. – С 10-16.
37. Клейнер, Л.М. Технологические свойства сталей мартенситного класса / Л.М. Клейнер, С.К. Гребеньков, М.Г. Закирова, И.В. Толчина, И.В. Ряпосов. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 11 (665) – С. 26-29.
38. Патент США № 5383983. Martensite stainless steel suitable for use in oil wells / K. Kunio, T. Kushido, M. Ueda; заявитель и патентообладатель Sumitomo Metal Industries, Ltd. – № 45596; опубл. 24.01.1995.– 11 с.
39. Патент США № 5858128 High chromium martensitic steel pipe having excellent pitting resistance and method of manufacturing / Yukio Miyata,

Mitsuo Kimura, Tomoya Koseki, Fumio Murase;. заявитель и патентообладатель Kawasaki steel Corporation. – № 634860; опубл. 24.01.1999.– 7 с.

40. Патент США № 5939018 Martensite stainless steel for seamless steel pipe / Н. Ohtsubo, Т. Kawasaki, I. Takada; заявитель и патентообладатель Kawasaki steel Corporation. – № 08/757681; опубл. 17.08.1999.– 5 с.

41. Патент США № 5944921 Martensite stainless steel having high mechanical strength and corrosion resistance and relative manufactured articles / G.Cumino, М. Barteri; заявитель и патентообладатель Dalmine S.p.A. – № 08/972870; опубл. 31.08.1999.– 3 с.

42. Патент США № 2307876 High-strength martensite stainless steel with high corrosionproofness against gaseous carbon dioxide and high resistance against corrosion cracking under stress in hydrogen sulfide atmosphere / Н. Takabe, М. Ueda; заявитель и патентообладатель Sumitomo Metal Industries, Ltd. – № 03/16288; опубл. 88.07.2004.– 15 с.

43. Патент США № 2416670 Martensitic stainless steel / Н. Takabe, Т. Mori, М. Ueda; заявитель и патентообладатель Sumitomo Metal Industries, Ltd. – № 2007/066194; опубл. 28.02.2007.– 16 с.

44. Патент США № 6890393 Fine-grained martensitic stainless steel and method thereof / R. Buck; заявитель и патентообладатель Advanced Steel Technology, LLC. – № 10/706154; опубл. 10.05.2005.– 13 с.

45. Патент США № 6899773 Fine-grained martensitic stainless steel and method thereof / R. Buck; заявитель и патентообладатель Advanced Steel Technology, LLC. – № 10/431680; опубл. 31.05.2005.– 11 с.

46. Патент США № 7470336 Method of producing fine-grained martensitic stainless steel / R. Buck; заявитель и патентообладатель Advanced Steel Technology, LLC. – № 11/868078; опубл. 30.12.2008.– 11 с.

47. Патент США № 0154707 Fine-grained martensitic stainless steel and method thereof / R. Buck; заявитель и патентообладатель HAYNES AND BOONE, LLP. – № 10/706154; опубл. 12.08.2004.– 13 с.

48. Курдюмов, Г.В / Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977 г. – 238 с.
49. Thelning, K.E. Steels and its Heat Treatment / K.E. Thelning. – Butterworth & Co. and K-E Thelning, UK. – 1984 – 678 p.
50. Клейнер, Л.М. Низкоуглеродистые мартенситные стали. Легирование и свойства. / Л.М. Клейнер, А.А. Шацов, Д.М. Ларинин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010 – № 11 (665) – С. 29-34.
51. Клейнер Л.М. Свойства легированного низкоуглеродистого мартенсита / Л.М. Клейнер, Л.И. Коган, Р.И. Энтин // Физика металлов и металловедение.– 1972.– Т. 33, № 4.– С. 824-830.
52. Коган, Л.И. Особенности превращения аустенита в малоуглеродистых легированных сталях / Л.И. Коган, Л.М. Клейнер, Р.И. Энтин // Физика металлов и металловедение.– 1976. – № 1, Т 41.– С. 118-124.
53. Гребеньков, С.К. Деформационное упрочнение и структура термоупрочненных низкоуглеродистых мартенситных сталей: дис. канд. техн. наук: 05.16.01. / Сергей Константинович Гребеньков; Пермский национальный исследовательский политехнический университет.– 2014.– 167 с.
54. Kondo, K. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline / K.Kondo, K.Ogawa, H.Amaya, M.Ueda and H.Ohtani // Proceedings of The Twelfth (2002) International Offshore and Polar Engineering Conference. Kitakyushu, Japan, May 26–31. – 2002– 7 p.
55. Клейнер, Л.М. Конструкционные высокопрочные низкоуглеродистые стали мартенситного класса / Л. М. Клейнер, А. А. Шацов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та.– 2008. – 303 с.
56. Hashizume, S. Performance of High Strength low C - 13%Cr martensitic stainless steel / S. Hashizume T. Alnuaim T. Ono // NACE Corrosion conference & EXPO. – 2007. – № 07089. – 8 p.

57. Wei, F.G. Direct observation of hydrogen trapped by NbC in steel using small-angle neutron / M. Ohnuma, J. Suzuki, F.G. Wei, K. Tsuzaki // *Scr. Mater.* – 2008. – № 58. – pp.331-353.
58. Sinha, K. *Ferrous Physical Metallurgy* / K. Sinha. – Berlin, Butterworths Publ. – 1989. – 335 p.
59. Leslie, W.C. *The physical Metallurgy of Steels* / W.C. Leslie // *Tech Books*, New York, NY. – 1981. – PP. 72–73.
60. Folkhard, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels* / E. Folkhard // *Springer-Verlag*, Vienna. – 1988. – № 11, vol. 3. – PP. 34–35.
61. Porter, D.A. *Phase Transformations in Metals and Alloys* / D.A. Porter, K.E. Easterling. – Second edition, Chapman and Hall. – 1992. – 441 p.
62. Патент США № 7767039 Martensitic stainless steel / K. Kondo, H. Amaya; заявитель и патентообладатель Clark&Brody – № 11/335676; опубл. 10.08.2006. – 10 с.
63. Bechtoldt, C.J. *Phase Diagram Study of Alloys in the Iron* / C.J. Bechtoldt, H.C. Vacher // *Chromium-Molybdenum-Nickel System*, J.Res. Nat. Bur. Stand. – 1957. – vol. 58. – PP. 7-19.
64. Банникова, А.С. Выделение интерметаллидных фаз в коррозионно-стойких сталях и сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo: дис. канд. техн. наук 05.16.01 / Анна Сергеевна Банникова; ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ имени первого президента России Б.Н. Ельцина»,
65. *Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справ. изд.* / А.П. Шлямнев [и др.]. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2000. – 232 с.
66. Сабинаина, Т.Б. Исследование условий образования трещин в стали 10X16H4Б / Т.Б. Сабинаина, А.П. Окенко // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1967. – № 7 – С. 33-35.
67. Ульянин, Е.А.. *Коррозионностойкие стали и сплавы.* / Е.А. Ульянин. – Справочник. М., «Металлургия». – 1980. – 208 с.

68. Патент США № 6090230 Method of cooling a steel pipe / K. Okamura, N. Shouji, M. Hariki, K. Kondo; заявитель и патентообладатель Sumitomo Metal Industries, Ltd. – № 08/866100; опубл. 18.07.2000.– 22 с.

69. Патент США № 6159311 Martensitic stainless steel pipe and method for manufacturing the same / H. Amaya, M. Ueda, K. Kondo; заявитель и патентообладатель Sumitomo Metal Industries, Ltd. – № 09/479233; опубл. 12.12.2000.– 6 с.

70. Бордыка, А.М. Термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов / А.М. Бордыка, В.З. Цейтлин.— М.: Машиностроение, 1964.— 247 с.

71. Титова, Т.И. Структура и свойства высокохромистой стали мартенситного класса после термической обработки / Т.И. Титова, В.Н. Цеменко, Д.В.Ратушев, // Металлургия и металловедение в СПбГПУ. – 2013 – № 10 (700) – С. 48-52.

72. Титова, Т.И. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства высокохромистой стали мартенситного класса / Т.И. Титова, В.Н. Цеменко, Д.В. Ратушев, С.Э. Шкляев, Т.А. Чижик // Научно-технические ведомости СПбГПУ: Серия «Наука и образование.– 2012.– №3 – С. 166-174.

73. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 494 с.

74. Патент США № 6846371 Method for making high-strength high-toughness martensitic stainless steel seamless pipe / Y. Miayata, M. Kimura, T. Toyooka; заявитель и патентообладатель Kawasaki steel Corporation. – № 10/226916; опубл. 10.04.2003.– 9 с.

75. Смирнов Л.В, Соколов Е.Н., Садовский В.Д. Влияние пластической деформации в аустенитном состоянии на хрупкость при отпуске конструкционных легированных сталей. ДАН СССР. 1955. т.103, №4, с. 609-610.

76. Бернштейн, М.Л. Структура деформированных металлов / М.Л. Бернштейн. – М.: Металлургия, 1977. – 431 с.
77. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – М.: Металлургия. – 1978. – 568 с.
78. Пуарье Ж.П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. – М.: Металлургия. 1982. 272 с.
79. Физическое металловедение: В 3 т. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – М.: Металлургия – 1987– Т. 2. – 663 с.
80. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей: Справочник / Под ред. М.Л. Бернштейна. М.: Металлургия, 1989. – 544 с.
81. Фрост, Дж. Карты механизмов деформации. / Дж. Фрост, М.Ф. Эшби – Челябинск: Металлургия, 1989. – 328 с.
82. Судзуки, Т. Динамика дислокаций и пластичность / Т. Судзуки, Х. Есинага, С. Таксути – М.: Мир, 1989. – 296 с.
83. Смирнов, М.А. Высокотемпературная термомеханическая обработка и хрупкость сталей и сплавов / М.А. Смирнов, С.Н. Петрова, Л.В. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 167 с.
84. Сурков, Ю.П. Влияние ВТМО с малой скоростью деформации на жаропрочность сплава ХН77ТЮР / Ю.П. Сурков, В.Д. Садовский, Е.Н. Соколов // Свойства и применение жаропрочных сплавов. М.: Наука, 1966. С. 265-271.
85. Соколов, Е.Н. Влияние температуры пластической деформации на дислокационную структуру кремнистого железа / Е.Н. Соколов // Физика металлов и металловедение. – 1964. – Т. 18, вып. 2. – С. 226-232.
86. Винников, Л.Я. Электронно-микроскопическое исследование субструктуры аустенита после дробной горячей деформации / Л.Я. Винников, Л.М. Утевский // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1968. Т. 32, № 7. – С. 1269—1274.
87. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. / Л.М. Утевский – М.: Металлургия, 1973. – 508 с.

88. Шкляр, Р.С. Исследование тонкой структуры аустенитной стали с интерметаллидным упрочнением, деформированной в широком интервале температур / Р.С. Шкляр, М.А. Смирнов, М.М. Штейнберг [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1966. – Т. 21, вып. 1. – С. 48-53.

89. Счастливцев, В.М. Рентгенографическое исследование структуры поликристаллического никеля, деформированного при высоких температурах / В.М. Счастливцев, Ф.Э. Михайлец, Е.Н. Соколов // Физика металлов и металловедение. – 1970. – Т. 30, вып. 2. – С. 406-411.

90. Соколов, Е.Н. Некоторые особенности механизма пластической деформации аустенитных сталей и сплавов при высокотемпературной термомеханической обработке / Е.Н. Соколов, М.Г. Лозинский, Н.П. Чупракова // Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. – 1962. – С. 71-77.

91. Лозинский, М.Г. Кинетика и механизм деформации металлов при высокотемпературном нагреве и различных скоростях растяжения / М.Г. Лозинский, Н.Э. Перцовский // Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. – 1961. – С. 96-107.

92. Синельников, М.И. Механизм образования зубчатости на границах зерен при горячей деформации / М.И. Синельников, И.Я. Спектор, К.Н. Мурина // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 36, вып. 2. – С. 420-423.

93. Синельников, М.И. О механизме образования зародышей рекристаллизации при горячей деформации / М.И. Синельников, Н.В. Тихий // Изв. АН СССР. Металлы. – 1976. – № 4. – С. 138-141.

94. Утевский, Л.М. О дислокационной структуре деформированного аустенита и ее "наследование" мартенситом / Л.М. Утевский, Ф.Р. Хашимов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1966. – № 4. – С. 4-6.

95. Козлова, А.Г. Наследование мартенситом субграннц, существовавших в аустените конструкционной стали / А.Г. Козлова,

Л.М. Утевский // Физика металлов и металловедение.— 1974.— Т. 37, вып. I.— С. 218-220.

96. Козлова, А.Г. Структура аустенита и мартенсита стали 35СХНІ2М, формирующаяся в результате горячей деформации / А.Г. Козлова, Л.М. Утевский // Физика металлов и металловедение.— 1974.— Т. 38, вып. 3.— С. 662-665.

97. Бернштейн, М.Л. Структура высокоуглеродистого мартенсита, образовавшегося из горячедеформированного аустенита / М.Л. Бернштейн, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокопкин // Физика металлов и металловедение.— 1977. Т. 44, вып. 3.— С. 566-574.

98. Бернштейн, М.Л. Исследование устойчивости влияния ВТМО на состав твердого раствора при нагреве хромистых сталей / М.Л. Бернштейн, М.А. Штремель, Л.М. Капуткина // Структурные и фазовые превращения при нагреве стали и сплавов. Пермь.— 1969.— С. 24-32.

99. Бернштейн, М.Л. Мартенсит кремнистых сталей, подученный ВТМО / Бернштейн М.Л., Капуткина Л.М., Канев В.П. // Металловедение и термическая обработка металлов.— 1969.— С. 34-39.

100. Винников, Л.Я. Знакопеременное чередование разориентировок на параллельных субграницах / Л.Я. Винников, Н.М. Панкова, Л.М. Утевский // Физика металлов и металловедение.— 1971.— Т. 31, вып. 5.— С. 1018-1023.

101. Соколов, Е.Н. Образование субструктуры в аустенитной стали в процессе высокотемпературной пластической деформации / Е.Н. Соколов, Ю.П. Сурков // Физика металлов и металловедение.— 1963.— Т. 16, вып. 6.— С. 919-921.

102. Садовский, В.Д. Влияние пластической деформации при высоких температурах на хрупкость при отпуске и старении закаленных сталей / В.Д. Садовский, К.А. Малышев, Е.Н. Соколов // Исследования по жаропрочным сплавам. М.: Изд-во АН СССР.— 1957.— Т. 2.— С. 76-91.

103. Соколов, Е.Н. Влияние пластической деформации в аустенитном состоянии на характер разрушения стали 35ХГСА в состоянии отпускной

хрупкости / Е.Н. Соколов, С.Н. Петрова // Физика металлов и металловедение. – 1959. – т.7. – вып.2. – С. 306 – 308.

104. Соколов. Е.Н. Особенности начальной стадии ползучести в сплаве типа нимоник после высокотемпературной термомеханической обработки / Е. Н. Соколов, М. Г. Гайдуков, С. Н. Петрова // Физика металлов и металловедение. – 65 – т.19. – вып.1. – С. 101-104.

105. Садовский В.Д, Исследование по высокопрочным сплавам и нитевидным кристаллам. / В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Г.М. Филончик, Изд-во АН СССР.– 1963.– 54 с.

106. Блантер, М.С. Металловедение и термическая обработка металлов / М.С. Блантер – М: Машгиз, 1964.– 420 с.

107. Петрова, С.Н. Влияние термомеханической обработки на механические свойства стали 35ХГСА / С.Н. Петрова, В.Д. Садовский, Е.Н. Соколов // Упрочнение сталей. Свердловск: Metallurgizdat, 1960. – С. 111-119.

108. Анастасиади, Г.П. Влияние скорости охлаждения и термической обработки на химическую микронеоднородность стали 09Х16Н4БА / Г.П. Анастасиади, Р.В. Колчина, Л.Н. Смионова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985.– № 9.– С 35-37.

109. Филиппов, Ю.О. Структура и свойства высокохромистых сталей, модифицированных тугоплавкими частицами / Ю.О. Филиппов, Е.Н. Еремин, А.С. Лосев, А.Е. Еремин, Ю.С. Багинский, Д.Г. Покровский // Омский научный вестник. – 2007.– № 2 (56) – С. 101-103.

110. Галуненко, И.П. Снижение содержания дельта-феррита в стали 1Х16Н4БЮ / И.П. Галуненко, Р.А. Синявина, Р.Б. Лобжанидзе // Металловедение и термическая обработка металлов.– 1972.– № 11.– С. 73.

111. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка стали / М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский, Л.М. Капуткина. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

112. Гуляев, А.П. Влияние термомеханической обработки на тонкую структуру / А.П. Гуляев, А.С. Шигарев // *Металловедение и термическая обработка металлов.*– 1963.–№ 4.– С. 9-13.
113. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В Грачев., Ю.Г. Векслер – М.: Металлургия, 1985. - 408 с.
114. Одесский, П.Д. Стали с высоким сопротивлением экстремальным воздействиям / П.Д. Одесский, В.Д. Кулик. – М.: Интермет Инжиниринг, 2008. – 239 с.
115. Сорокин, В.Г. Стали и сплавы. Марочник / В.Г.Сорокин и др. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 608 с.
116. Bityukov, S.M. Martensitic steel with 13% Cr for corrosion-resistant oil pipe / Bityukov S.M., Laev K.A., Lefler M.N., Zhukova S.Y., Kocheshkova E.V. // *Steel in Translation.*- 2011.- V. 41., № 2.- P. 171-174.
117. Шульте, Ю.А. Хладнстойкие стали / Ю.А. Шульте. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
118. Коломбье, Л. Нержавеющие и жаропрочные стали / Л. Коломбье, И. Гохман.– М.: Металлургия, 1958. – 480 с.
119. Schaeffler, A. Constitution diagram for stainless steel weld metal / A. Schaeffler // *Metal Progress.*– 1949.– vol. 56, No. 11.– P. 680.
120. Смирнов, М.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на свойства высокохромистой стали / М.А. Смирнов, И.Ю. Пышминцев, К.А. Лаев, А.М. Ахмедьянов // *Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия».* – 2012. – № 39. – С 85-88.
121. Смирнов, М.А. Свойства высокохромистых коррозионностойких сталей, подвергнутых высокотемпературной термомеханической обработке / М.А. Смирнов, И.Ю. Пышминцев, К.А. Лаев, Е.В. Храмков, Д.М. Алютин // *Вестник МГТУ.* – 2015.– № 3, сентябрь. – С. 78-82.

Приложение А



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер ПАО «СинТЗ»

В.А. Гагаринов

« 23 » 09 2015 г.

АКТ

О внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы

Настоящим актом подтверждается, что в диссертационной работе: «Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства коррозионностойких высокохромистых сталей мартенситного и супер мартенситного классов для изготовления труб нефтегазового сортамента» выполненной Лаевым Константином Анатольевичем (научный руководитель д-р. техн. наук И.Ю. Пышминцев) представлены результаты исследования сталей мартенситного класса на основе 13 % хрома, предназначенных для изготовления обсадных и насосно-компрессорных труб нефтегазового сортамента. Показано, что дополнительное легирование стали 20X13 никелем в количестве 2 % и снижение содержания углерода до 0,15% увеличивает как ее прочность, так и вязкость. Показано, что если при термообработке стали марки 15X13H2 между обычной закалкой и отпуском проводить закалку из межкритического интервала температур, то при некотором понижении прочности ударная вязкость значительно повышается. Установлено положительное влияние высокотемпературной термомеханической обработки на ударную вязкость сталей 20X13 и 15X13H2.

На основе полученных в ходе исследования результатов даны практические рекомендации по выбору состава и режимов термической обработки для производства труб из сталей типа 13Cr групп прочности от L80 до P110 как в обычном, так и в хладостойком исполнении. Рекомендован состав стали марки 15X13H2 и технология термической обработки, что позволило ПАО «СинТЗ» выполнить заказ

ПАО «Газпром» на изготовление опытно-промышленной партии НКТ размером 114,30×6,88 мм группы прочности L80 тип 13CrS в хладостойком исполнении для эксплуатации в макроклиматических районах с умеренным и/или холодным климатом по ГОСТ 16350 при температуре окружающей среды до минус 60 °С объемом 250 тонн. Рекомендованный состав стали марки 15X13H2 позволил осуществить выплавку, разливку стали и изготовление передельных труб в условиях АО «ВТЗ», не прибегая к услугам сторонних поставщиков трубной заготовки, и оказать существенное положительное влияние на себестоимость производства данного вида труб.

Впервые в РФ разработаны технические условия ТУ 14-ЗР-114-2011 «Трубы обсадные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMC» и «ТМК UP GF» для месторождений ПАО «Газпром» и ТУ 14-ЗР-121-2011 «Трубы насосно-компрессорные бесшовные и муфты к ним из сталей мартенситного класса типа 13Cr и типа супер 13Cr с газогерметичными резьбовыми соединениями «ТМК UP FMT» и «ТМК UP PF» для месторождений ПАО «Газпром».

Согласовано

4-0. Главный технолог–начальник
технического отдела ПАО «СинТЗ»,
канд. техн. наук

« ____ » _____ 20 г. Н.Т. Тихонцева

160 Начальник ЦЗЛ ПАО «СинТЗ»

« ____ » _____ 20 г. Е.М. Засельский