

Общество с ограниченной ответственностью «Исследовательский центр ТМК»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра металловедения

На правах рукописи

Гусев Алексей Антонович

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ
КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО И
ПЕРЕХОДНОГО КЛАССОВ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТРУБ

Специальность: 2.6.17 Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук,
Пышминцев Игорь Юрьевич

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Гервасьев Михаил Антонович

Москва – 2024

Екатеринбург – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	8
1.1 Особенности применения высокохромистых коррозионно-стойких сталей в нефтегазовой отрасли	8
1.2 Влияние углекислотной коррозии на стали, применяемые в нефтегазовой отрасли	10
1.3 Высокопрочные низкоуглеродистые стали на основе 13 % хрома	13
1.3.1 Механизмы упрочнения и влияние легирующих элементов на фазовый состав, структуру и свойства высокохромистых сталей	16
1.3.2 Коррозионная стойкость низкоуглеродистых сталей на основе 13 % хрома.....	28
1.4 Высокопрочные низкоуглеродистые стали на основе 15-17 % хрома... ..	32
1.4.1 Стали переходного класса на основе 15-17 % хрома.....	32
1.4.2 Влияние легирующих элементов и термической обработки на фазовый состав, структуру и свойства сталей на основе 15-17 % хрома.....	35
1.4.3 Коррозионная стойкость низкоуглеродистых сталей на основе 15-17 % хрома.....	45
ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1 Постановка задач	49
2.2 Материалы исследований	50
2.3 Методики исследований.....	53
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТАЛЕЙ	56
3.1 Особенности фазовых превращений в двухфазных сталях.....	56
3.2 Выбор режимов термической обработки мартенситной и двухфазных сталей, обеспечивающих требуемый комплекс механических свойств	61

3.2.1	Выбор рациональных температур нагрева под закалку и отпуска с учетом особенностей структурно-фазового состояния	61
3.2.2	Влияние фазового состава и микроструктуры на механические свойства мартенситной и двухфазных сталей	66
3.3	Особенности многоступенчатой термической обработки сталей аустенито-мартенситного класса.....	72
3.4	Влияние повышенных температур на комплекс свойств исследуемых сталей мартенситного и аустенито-мартенситного классов	89
3.5	Выводы к главе 3.....	94
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ 15-17 % ХРОМА		97
4.1	Анализ фазового состава в условиях термодинамического равновесия и определение критических точек.....	97
4.2	Выбор режимов термической обработки, обеспечивающих необходимый комплекс механических свойств мартенситных сталей на основе 15-17 % хрома	101
4.2.1	Выбор рациональных температур нагрева под закалку и отпуска.	101
4.2.2	Влияние легирования на структурно-фазовое состояние и механические свойства мартенситных сталей на основе 15-17 % хрома	110
4.3	Выводы к главе 4.....	125
ГЛАВА 5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛЕЙ С 15-17 % ХРОМА.....		128
5.1	Коррозионная стойкость двухфазной стали с 15 % хрома.....	128
5.2	Коррозионная стойкость мартенситных сталей с 15-17 % хрома	129
5.3	Разработка рекомендаций по выбору состава для производства высокопрочных труб.....	139
5.4	Выводы к главе 5.....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		144
ПРИЛОЖЕНИЕ А		162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Добыча в условиях, осложненных углекислотной коррозией и сложными горно-геологическими условиями (высокая температура на забое по разрезу скважины), а также операции транспортировки и хранения нефти и газа требуют применения высокопрочных коррозионно-стойких материалов. Также значительное внимание уделяется проектам, направленным на декарбонизацию и снижение выбросов углекислого газа в атмосферу путем сбора, транспортировки и утилизации посредством закачки в пласт. Устойчивое положение в данном направлении заняли стали мартенситного класса с содержанием хрома 12-14 %. Однако, необходимость увеличения эксплуатационной надежности труб, в особенности коррозионной стойкости и прочностных свойств при повышенных температурах, ограничивает область применения таких сталей.

Решением данной задачи может быть увеличение содержания легирующих элементов, преимущественно хрома до 15-17 %, а также никеля и молибдена. Однако, подобное изменение состава требует разработки подходов к созданию режимов термической обработки с учетом особенностей формирования структурно-фазового состояния.

Степень разработанности темы. Высокопрочные стали с содержанием хрома от 15 до 17 % были разработаны во второй половине XX века и нашли применение в авиакосмической отрасли в виде листового и сортового проката. Однако применительно к трубной продукции и особенностям технологии ее производства они мало изучены. Следствием этого является недостаток данных, описывающих влияние легирующих элементов и режимов окончательной термической обработки на формирование фазового состава, микроструктуры и механических свойств.

Целью работы являлось установление взаимосвязи структурно-фазового состояния и легирующих элементов для разработки новых составов стали и последующего изготовления высокопрочных труб с улучшенным комплексом механических свойств и повышенной стойкостью к углекислотной коррозии.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Определение влияния содержания легирующих элементов и режимов термической обработки на формирование структурно-фазового состояния и свойств высокохромистых сталей мартенситного и переходного классов, предназначенных для изготовления нового вида продукции с высокой степенью эксплуатационной надежности.

2. Установление механизмов упрочнения с учетом особенностей фазовых превращений и формирования микроструктуры в сталях с 15-17 % хрома.

3. Определение стойкости высокопрочных сталей с 13-17 % хрома к углекислотной коррозии при парциальных давлениях и ионном составе сред, характерных для экстремальных условий.

4. Разработка наиболее оптимального состава стали с содержанием 15-17 % хрома для освоения производства нового вида высокопрочной трубной продукции.

Научная новизна работы:

1. Показано, что повышение содержания хрома до 15-17 %, а также введение прочих легирующих элементов суммарным количеством более 9 % приводит к образованию двухфазной микроструктуры, что препятствует достижению требуемого комплекса свойств после термической обработки по режиму закалки с последующим высоким отпускком.

2. Показано, что достижение оптимальных механических свойств для аустенито-мартенситной стали требует проведения многоступенчатой термической обработки, включающей закалку, промежуточный отжиг и заключительный отпуск.

3. Показано, что уменьшение количества никеля до 5,5 % и общего количества легирующих элементов до 8 % может обеспечить преимущественно мартенситную микроструктуру сталей с 15-17 % хрома. Легирование высокохромистых сталей мартенситного класса молибденом и ниобием способствует увеличению ударной вязкости ($KCV^{-40\text{ }^{\circ}\text{C}}$ не менее 145 Дж/см²) и

предела текучести (не менее 820 МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности (δ не менее 16 %) после высокого (более 620 °С) отпуска.

4. Установлено, что аустенито-мартенситная сталь с 15 % хрома с пределом текучести более 960 МПа имеет высокую стойкость к равномерной и локальной коррозии при 150 °С и парциальном давлении CO_2 до 3 МПа.

5. Показано, что увеличение содержания хрома до 15-17 % в стали с мартенситной микроструктурой обеспечивает высокое сопротивление равномерной (потеря массы на единицу площади поверхности до 0,016 мм/г) и питтинговой коррозии в условиях воздействия общего давления и парциального давления CO_2 до 17,5 МПа, температуры до 150°С и 9% NaCl.

Достоверность результатов подтверждена большим объемом экспериментальных исследований структурно-фазового состояния и комплекса свойств, проведенных с применением современных методик и оборудования.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Разработаны рекомендации по выбору оптимального химического состава и режимов термической обработки коррозионно-стойкой стали мартенситного класса с содержанием хрома до 17 % и пределом текучести не менее 758 МПа для освоения промышленного производства и последующего применения при реализации новых технологий добычи углеводородов в условиях воздействия углекислого газа и высокой концентрации ионов хлора.

Методология и методы исследования. Для проведения экспериментов, обработки и анализа полученных данных использованы следующие методы исследования: расчеты образования фазовых составляющих в стали и их анализ, дилатометрия, дюрометрия, оптическая металлография, рентгеноструктурный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD), испытания на статическое одноосное растяжение при различных температурах, испытания на ударный изгиб при отрицательной температуре, автоклавные испытания с определением стойкости к равномерной и локальной коррозии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние легирования на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость высокопрочных коррозионно-стойких сталей мартенситного и переходного классов;

2. Взаимосвязь режимов термической обработки, формирования микроструктуры и особенностей достижения требуемых механических свойств сталей с содержанием хрома 15-17 %;

3. Разработка оптимального состава стали с содержанием хрома 15-17 %, обеспечивающего микроструктуру с удовлетворительными механическими свойствами и повышенной стойкостью к углекислотной коррозии.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на XX Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2020), VIII Молодежной научно-практической конференции «Молодые инноваторы – металлургии» (Челябинск, 2021), XXIV Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ» (Челябинск 2021).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 публикациях, из которых 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и включенных в базу данных цитирования Web of Science и Scopus, 3 публикации в сборниках материалов и тезисов конференций различного уровня.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в диссертации, получены самостоятельно или совместно с соавторами публикаций. Автор принимал непосредственное участие в организации и проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Особенности применения высокохромистых коррозионно-стойких сталей в нефтегазовой отрасли

Начало активной добычи нефти и газа из скважин в условиях, осложненных углекислотной коррозией, привело к необходимости увеличения эксплуатационной надежности обсадных и насосно-компрессорных труб из сталей с 12,0-14,0% Cr. От труб требовались более высокие прочностные свойства (таблица 1.1), а также устойчивость к воздействию температур выше 150 °С при высоком парциальном давлении углекислого газа в присутствии ионов Cl^- [1].

Таблица 1.1 – Требования к механическим свойствам различных групп прочности по ГОСТ 31446-2017 [2]

Группа прочности	Предел текучести, МПа		Предел прочности, МПа	HRC, не более
	не менее	не более	не менее	
L80	552	655	665	<23
P110	758	965	862	<32
Q125	862	1034	931	- ¹
Q135	930	1137	1000	- ¹

¹Требования не установлены в современных стандартах

Для соответствия новым требованиям были разработаны низкоуглеродистые мартенситные стали класса «супер-хром», основное предназначение которых – обсадные и насосно-компрессорные трубы группы прочности P110 [2]. Основной задачей при разработке подобных сталей было увеличение прочностных свойств, повышение коррозионной стойкости и максимальной температуры эксплуатации до 180 °С.

Среди различных модификаций сталей класса «супер-хром» наиболее распространенными являются две группы: 13Cr Modified и Super 13Cr. Новые стали с 12,0-14,0 % хрома отличаются низким содержанием углерода

(преимущественно до 0,04 %) и повышенным содержанием легирующих элементов, главным образом никеля и молибдена (13Cr-4Ni-1Mo для 13Cr Modified и 13Cr-5Ni-2Mo для Super 13Cr) [3]. Стали класса «супер-хром» включены в ГОСТ ISO 13680 [4] и обозначаются как «13-5-2», что означает номинальные концентрации Cr, Ni и Mo соответственно. Среди отечественных материалов к группе 13Cr Modified можно отнести низкоуглеродистую сталь 08X13H4M1Ф [5].

Однако увеличение глубины скважин для добычи нефти и газа до 6000 м сопровождается повышением рабочих температур до 200-230 °С и ростом парциального давления углекислого газа. Подобные условия эксплуатации, помимо воздействия коррозионных сред, характеризуются сложными горно-геологическими параметрами (высокое пластовое давление). Следствием этого является необходимость применения высокопрочных сталей с повышенной коррозионной стойкостью [6].

Учитывая экономическую целесообразность, связанную с предотвращением преждевременного выхода из строя и последующих материальных расходов, разработка высокохромистых сталей с пределом текучести от 865 до 1135 МПа, пределом прочности не менее 930 МПа и повышенной стойкостью к углекислотной коррозии сохраняет актуальность.

Помимо повышения эксплуатационной надежности труб для добычи углеводородов на месторождениях с агрессивными средами, значительное внимание в последние годы уделяется проектам, направленным на декарбонизацию и снижение выбросов углекислого газа в атмосферу [7-9]. Достижение углеродной нейтральности также сопряжено с развитием водородной энергетики. Это обусловлено наиболее экономически целесообразным способом производства водорода посредством термической обработки углеводородов (паровой риформинг) и газификации угля, следствием чего является выделение углекислого газа. Поэтому задачей «зеленой» энергетики является улавливание углекислого газа с последующей транспортировкой в соответствующее хранилище [10, 11].

Одним из практических решений может быть закачка углекислого газа в пласт отработанного месторождения углеводородов [11]. Однако реализация подобного проекта также предполагает применение высокопрочных материалов, имеющих соответствующую стойкость к воздействию углекислотной коррозии. В качестве материалов для труб нагнетательной скважины служат коррозионно-стойкие стали, содержащие до 25 % Cr. Обратной стороной применения подобных высоколегированных сталей может быть чрезмерное удорожание объектов. Альтернативное использование труб с нанесенным эпоксидным антикоррозионным покрытием осложняется воздействием высоких температур и давлений в процессе закачки в пласт, а также риском получения механических повреждений в ходе подъема или спуска в скважину.

Применение высокопрочных сталей с 12-14 % Cr в качестве труб для нагнетательной скважины является актуальной задачей, однако этому препятствуют высокие требования к эксплуатационной надежности. Необходимость увеличения коррозионной стойкости в условиях воздействия высокого парциального давления углекислого газа способствует переходу к высокопрочным сталям с повышенным содержанием хрома.

1.2 Влияние углекислотной коррозии на стали, применяемые в нефтегазовой отрасли

Условия эксплуатации в системах стальных трубопроводов, предназначенных для добычи углеводородов, отличаются относительно низкими скоростями движения газожидкостной смеси (не более 1-2 м/с) и парциальными давлениями углекислого газа. Наиболее интенсивное воздействие по механизму углекислотной коррозии реализуется в трубопроводах данного типа [12].

Основным видом коррозии при воздействии углекислого газа на системы стальных трубопроводов является локальная коррозия, преимущественно в

виде язв, что может привести к разрушению резьбы соединительной муфты (рисунок 1.1, а) и внутренней поверхности трубы под резьбой (рисунок 1.1, б).



а)



б)

Рисунок 1.1 – Влияние углекислотной коррозии на элементы стальных трубопроводов: а) резьба муфты, б) внутренняя поверхность НКТ [13]

Уменьшению скорости коррозии способствуют различные отложения и пленки, отчасти выполняющие защитную функцию. Значительное влияние на их формирование, как и скорость коррозии оказывает температура. Наиболее высокая скорость коррозии углеродистой стали в среде, содержащей углекислый газ, наблюдается при температуре около 90 °С. Общая схема влияния температуры на образование защитных пленок и проявление коррозии приведена на рисунке 1.2.

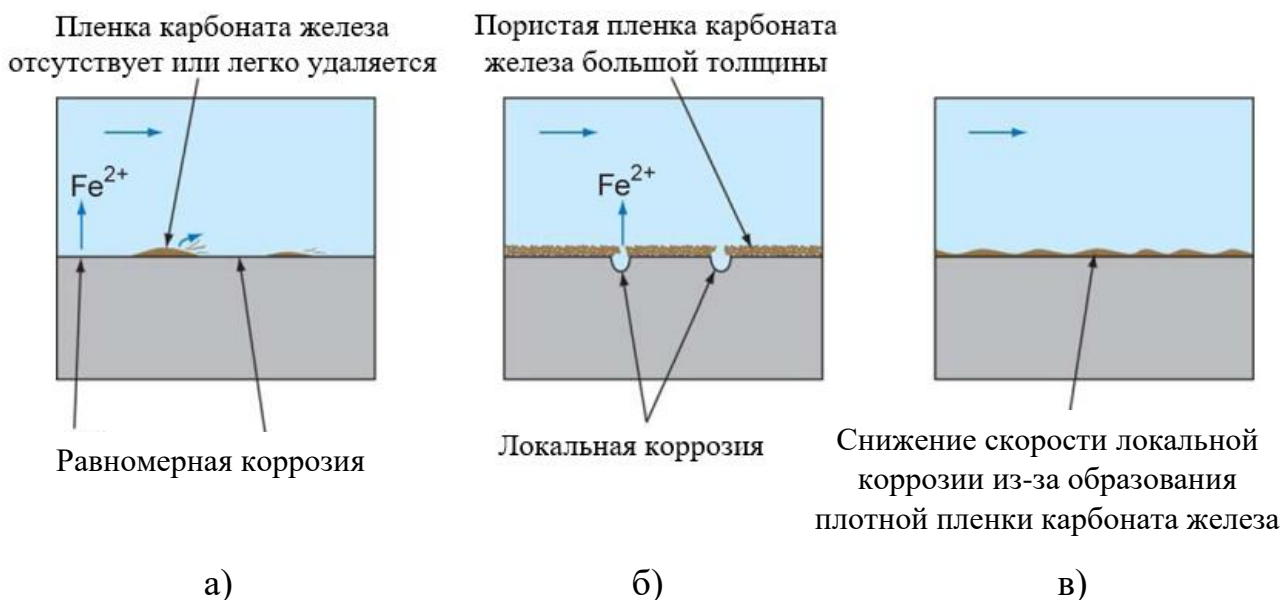


Рисунок 1.2 – Влияние температуры на скорость и вид коррозии углеродистой стали в среде CO₂: а) <math>< 60^\circ\text{C}</math>, б) <math>< 90^\circ\text{C}</math>, в) $> 150^\circ\text{C}$ [13]

При температуре ниже 60°C углеродистая сталь подвергается воздействию равномерной коррозии (рисунок 1.2, а) вследствие недостаточной плотности пленки карбоната железа на поверхности. Увеличение температуры до 90°C приводит к росту скорости коррозии и образованию на поверхности металла пористой пленки карбоната железа. При этом на участках с меньшей плотностью пленки происходит развитие локальной (мейза-) коррозии, высокие темпы которой приводят к образованию язв и канавок (рисунок 1.2, б). Повышение температуры свыше 150°C сопровождается ростом начальной скорости равномерной коррозии. Однако это способствует увеличению плотности пленки карбоната железа на поверхности, что замедляет скорость локальной коррозии.

Развитие локальной коррозии приводит к появлению крайне протяженных дефектов (канавок и язв), длина которых может достигать 4 м. Следствием образования подобных дефектов может быть сокращение срока эксплуатации с 10 лет до 9 месяцев [14-16].

Одним из способов увеличения стойкости к углекислотной коррозии и эксплуатационной надежности является введение в состав стали хрома. Хром улучшает сцепление продуктов коррозии с поверхностью за счет наличия

соответствующих оксидов, а также снижает электропроводность пленки. При этом увеличение температуры уменьшает положительный эффект, и стали, легированные хромом, могут корродировать с более высокой скоростью, чем углеродистые.

В 1980-е и 1990-е годы широкое применение получили стали типа 9Cr [14]. Однако эксплуатация нефтяных и газовых скважин с температурой на забое ниже 100 °С в присутствии сероводорода и хлористых солей выявила их недостаточную стойкость к углекислотной коррозии. Этим был обусловлен переход к сталям типа 13Cr, включенным в стандарт API. Последующее увеличение содержания хрома более 13 % (рисунок 1.3) позволяет уменьшить скорость равномерной коррозии при температуре эксплуатации до 250 °С.

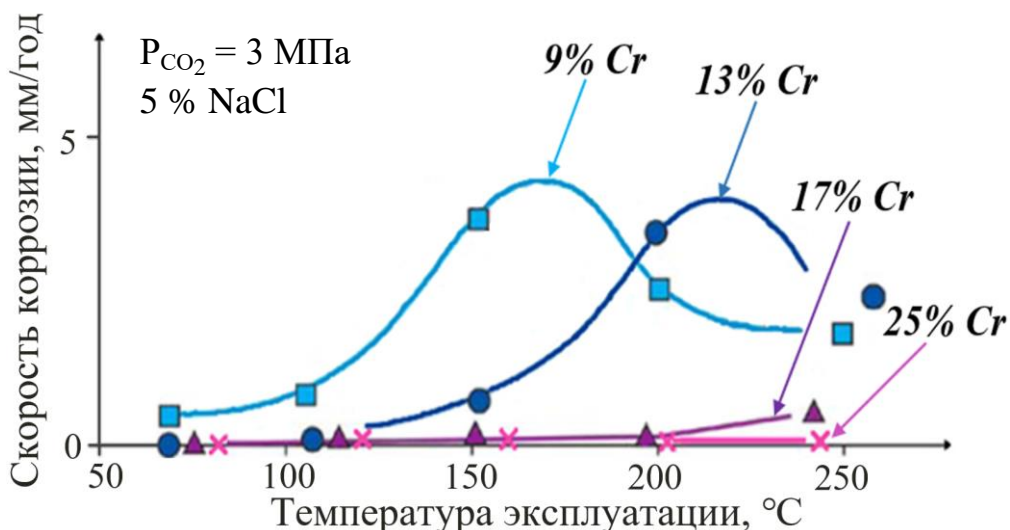


Рисунок 1.3 – Влияние содержания хрома на скорость равномерной коррозии [5]

Таким образом, возможности эксплуатации ОТ и НКТ, изготовленных из стали типа 13Cr, в условиях высокого парциального давления углекислого газа ограничены рабочей температурой в пределах 150 °С.

1.3 Высокопрочные низкоуглеродистые стали на основе 13 % хрома

Как было указано выше (см. 1.1) стали типа 13Cr, такие как 20X13, не обладают достаточным сопротивлением к воздействию углекислотной коррозии при температуре выше 100 °С. Для улучшения стойкости к углекислотной и повышения механических свойств были разработаны стали с

12-14 % Cr с содержанием углерода в пределах 0,04 %. Дополнительно в состав сталей были введены никель (от 2 % до 6 %) и молибден (до 2,5 %). Это позволило увеличить коррозионную стойкость при повышенных температурах (рисунок 1.4) при сохранении высокой прочности (предел текучести более 760 МПа, предел прочности более 860 МПа).

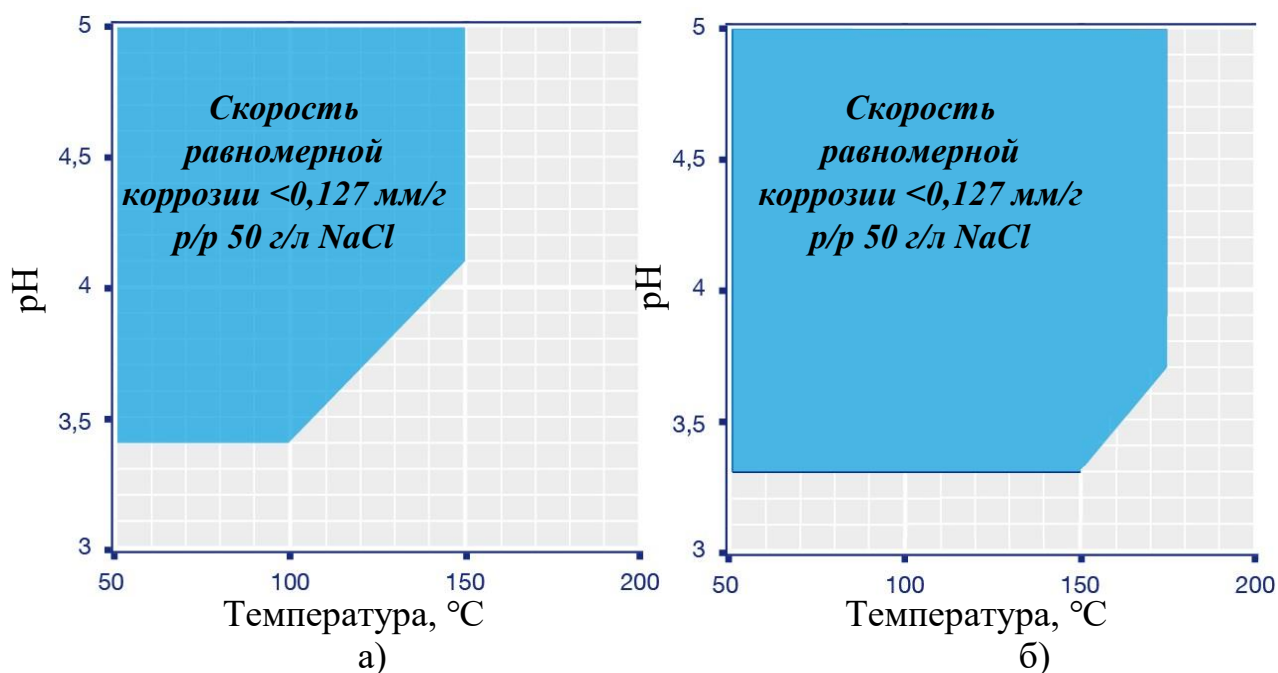


Рисунок 1.4 – Область применения сталей 13Cr Mod (а) и Super13Cr (б) [17]

Таким образом, разработка низкоуглеродистых сталей типа 13Cr (таблица 1.2) позволила создать альтернативу более высоколегированным дуплексным сталям.

Таблица 1.2 – Промышленные трубные стали типа 13Cr различных групп прочности [17-21]

Состав	$\sigma_{0,2}$	σ_B	Производитель / группа прочности			
	МПа, не менее		JFE Steel Corporation	Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation	TenarisNKK Tubes	Vallourec& Mannesmann
13Cr	550	655	JFE-13CR-80	SM13CR-80	TN80Cr13	VM8013Cr
	585	690	JFE-13CR-85	SM13CR-85	TN85Cr13	-
	620	725	-	-	-	VM9013Cr
	655	760	JFE-13CR-95	-	TN95Cr13	VM9513Cr
13Cr-4Ni-1Mo	655	725	JFE-HP1-13CR-95	SM13CRM-95	TN 95Cr13M	-
	760	860	JFE-HP1-13CR-110	SM13CRM-110	TN 110Cr13M	-
13Cr-5Ni-2Mo	655	725	JFE-HP2-13CR-95	SM13CRS-95	TN 95Cr13S	VM 95 13CrSS
	760	860	JFE-HP2-13CR-110	SM13CRS-110	TN 110Cr13S	VM 110 13CrSS

В отечественной промышленности снижение содержания углерода, а также введение в состав никеля и сильных карбидообразующих элементов, таких как молибден, ванадий и ниобий, позволили сохранить преимущественно мартенситную микроструктуру после закалки и высокого отпуска и улучшить комплекс свойств в сравнении со сталью 20X13 [22, 23].

Влияние химического состава на механические свойства и коррозионную стойкость приведено на рисунке 1.5.

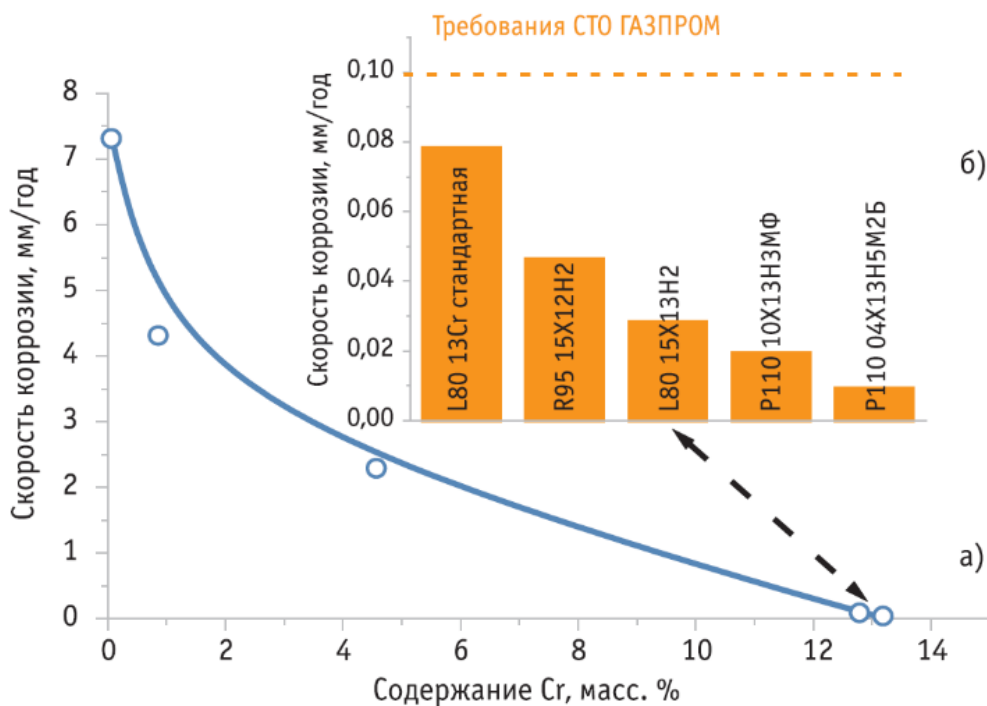


Рисунок 1.5 – Влияние состава стали различных групп прочности на скорость коррозии: а) $P_{CO_2} = 0,1$ МПа, $T = 107$ °С; б) $P_{CO_2} = 3,0$ МПа, $T = 90$ °С [23]

Однако улучшение комплекса свойств путем варьирования химического состава в нержавеющей сталях мартенситного класса, при содержании хрома от 12 до 14 %, в значительной степени ограничено балансом аустенитообразующих и ферритообразующих элементов [24]. Увеличение количества хрома и других ферритообразующих элементов приводит к появлению в микроструктуре δ -феррита и переходу к мартенсито-ферритному классу. Повышение содержания аустенитообразующих и ферритообразующих элементов увеличивает стабильность аустенита, способствуя переходу стали в аустенито-мартенситный класс [25].

1.3.1 Механизмы упрочнения и влияние легирующих элементов на фазовый состав, структуру и свойства высокохромистых сталей

Стали мартенситного класса с содержанием 12-14 % Cr и 0,2 % C упрочняются преимущественно по дислокационному и зернограничному

механизмам. Вклад первого обусловлен бездиффузионным (дислокационным) характером мартенситного превращения, следствием чего является высокая, сравнимая с наклепанным состоянием, плотность дислокаций.

Формирование пакетов реечного мартенсита в микроструктуре при закалке способствует значительному ограничению подвижности дислокаций, что повышает их концентрацию в области межзеренных и межреечных границ. Значительное влияние на формирование механических свойств при заключительном отпуске оказывает релаксация напряжений, локализованных преимущественно на границах между рейками и пакетами мартенсита и отдельными зёрнами. Дополнительное воздействие оказывают дисперсные участки аустенита, которые могут образоваться вблизи частиц вторичных фаз, а также вдоль границ реек и пакетов мартенсита в процессе обратного $\alpha' \rightarrow \gamma$ превращения. В отсутствие сильных карбидообразующих элементов при отпуске также происходит выделение карбидов хрома, преимущественно по границам бывшего аустенитного зёрна, что снижает ударную вязкость и коррозионную стойкость [26, 27].

Таким образом, получение однородной микроструктуры реечного мартенсита после закалки и высокого отпуска сталей с 12-14 % Cr обеспечивает предел текучести выше 555 МПа и предел прочности более 655 МПа. Однако дальнейшее увеличение прочности значительно снижает пластичность, ударную вязкость и коррозионную стойкость [27-32].

Поэтому химический состав сталей на основе 13 % Cr, применяемых для производства трубной продукции с пределом текучести выше 760 МПа, подвергли вышеописанным (см. 1.3) изменениям. Переход к сталям 15X13N2, 10X13N3MФ и 08X13N4M1Ф имеет сходства с высоколегированными мартенситными сталями с дисперсионным упрочнением [32-34].

Упрочнение мартенситных дисперсионно-упрочняемых сталей происходит по двум механизмам. Получение преимущественно

мартенситной микроструктуры обеспечивает прочную, но при этом достаточно пластичную матрицу. Благодаря высокой плотности дислокаций (10^{11} - 10^{12} см⁻²) в матрице распад твердого раствора при старении мартенсита происходит по всему объему достаточно равномерно, что может значительно повысить предел текучести при сохранении удовлетворительной пластичности и ударной вязкости [32].

Дополнительному упрочнению способствуют выделения из аустенита высокодисперсных частиц вторичных фаз, таких как интерметаллиды, карбиды или нитриды. Частицы упрочняющих фаз можно разделить на две группы по структурной составляющей: выделяющиеся в аустените и в мартенсите. В первую группу входят интерметаллиды типа NiTi, NiAl или Ni₃(Ti, Al), нитриды и высокотемпературные карбиды на основе тугоплавких элементов. Ко вторым относят интерметаллиды типа σ -FeTi, (Ni, Fe)Al, Ni₃Ti, Ni₂(Ti, Al), фазы Лавеса различного состава (Fe, Cr, Ni)₂(Mo, W, Ti, Nb), карбиды, ϵ -фаза, соединения Fe₃Si, θ -NiMn [32, 35, 36].

Несмотря на высокий комплекс механических свойств, стали с дисперсионным упрочнением имеют ряд недостатков, возникающих при горячей пластической деформации. Выделение скоплений частиц вторичных фаз, включающих карбиды, нитриды и карбонитриды, требует увеличения температуры окончательной обработки для их растворения, что приводит к росту зерна. Измельчение образовавшейся крупнозернистой аустенитной структуры возможно только при нагреве до температур, обычно превышающих 900 °С и обеспечивающих структурную перекристаллизацию. Однако рекристаллизация фазонаклепанного аустенита не позволяет измельчить аустенитное зерно более 8 номера [32].

Основным легирующим элементом коррозионно-стойких сталей мартенситного класса является хром. Являясь сильным ферритообразующим элементом, он сужает γ -область, одновременно повышая устойчивость аустенита, благодаря чему закалку сталей мартенситного класса проводят не только в воде или масле, но также и на воздухе. Согласно рисунку 1.3

легирование хромом более 13 % значительно увеличивает коррозионную стойкость [5]. Однако выделение при отпуске карбидов хрома по границам пакетов и реек отпущенного мартенсита, а также бывшего аустенитного зерна приводит к обеднению зернограничных областей и негативно влияет на сопротивление коррозии в агрессивных средах. Помимо повышения коррозионной стойкости легирование хромом может способствовать значительному упрочнению (до 150 МПа) при комплексном легировании алюминием в количестве до 0,3 % [32].

Никель, при содержании более 2-3 %, существенно расширяет γ -область и сужает α -область в высокохромистых мартенситных сталях [32, 37, 38]. Это позволяет избежать появления в микроструктуре δ -феррита, способного привести к формированию полосчатости и фазовой ликвации в ходе горячей деформации. Никель также повышает конструкционную прочность и сопротивление хрупкому разрушению, а при содержании более 5 % способствует измельчению мартенситных реек внутри пакетов, положительно влияя на механические свойства и питтингостойкость [32, 37].

Наиболее распространенными соотношениями основных легирующих элементов (хрома и никеля) среди коррозионно-стойких высокопрочных сталей с дисперсионным упрочнением являются: 17-4; 15-5; 14-6; 13-7; 12-8; 11-10; 10-12 [32].

Высокопрочные коррозионно-стойкие стали мартенситного класса часто легируют молибденом в количестве до 3 % [32, 33, 37, 39]. Это способствует снижению диффузионной подвижности атомов внедрения и замещения в зернограничных областях, повышению сопротивления хрупкому разрушению и стойкости к образованию питтингов [39-42]. Находясь в составе коррозионно-стойкой стали, молибден, как сильный карбидообразующий элемент, может связывать углерод в карбиды типа MoC, Mo₂C или комплексные карбиды типа Me₂₃C₆. Однако молибден также снижает температуру мартенситного превращения и в количестве более 2,5 %, при содержании хрома от 14 до 16 % и никеля от 4 до 6 %, приводит к

сохранению в микроструктуре до 25 % остаточного аустенита после старения [32].

Среди элементов замещения, обеспечивающих эффективное упрочнение посредством образования интерметаллидов или самостоятельных фаз, наиболее распространены титан, алюминий и медь. Увеличение прочностных характеристик при введении титана и алюминия определяется их концентрацией и исходными свойствами стали после окончательной термической обработки (рисунок 1.6).

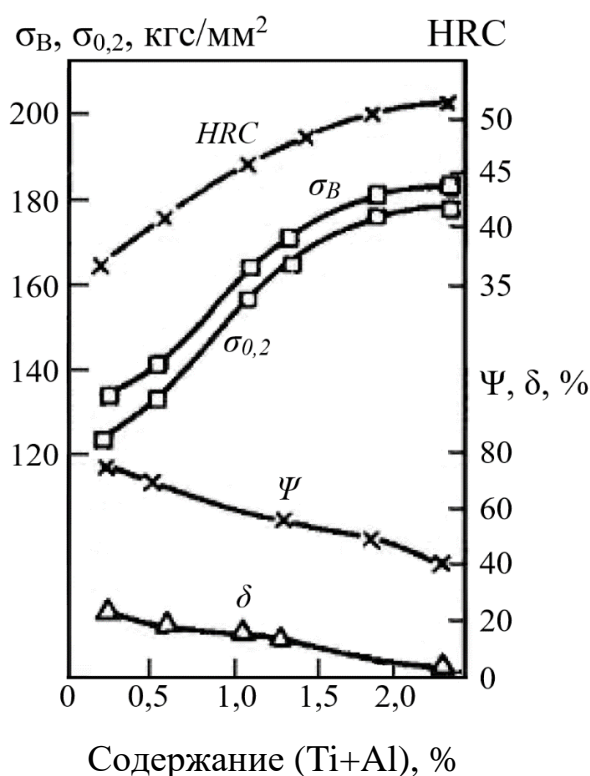


Рисунок 1.6 – Влияние суммарного содержания титана и алюминия на механические свойства стали марки X11H9M2; Старение при 500 °С, 3 ч [32]

Однако с повышением предела прочности, в особенности более 1370 МПа, происходит значительное уменьшение пластичности, вязкости и сопротивления хрупкому разрушению. Титан также оказывает влияние на фазовые превращения в стали. Так, введение 0,2 % титана в сталь марки 08X15H5Д2Т может увеличить температуру начала мартенситного превращения более, чем на 80 °С (рисунок 1.7), что способствует уменьшению остаточного аустенита.

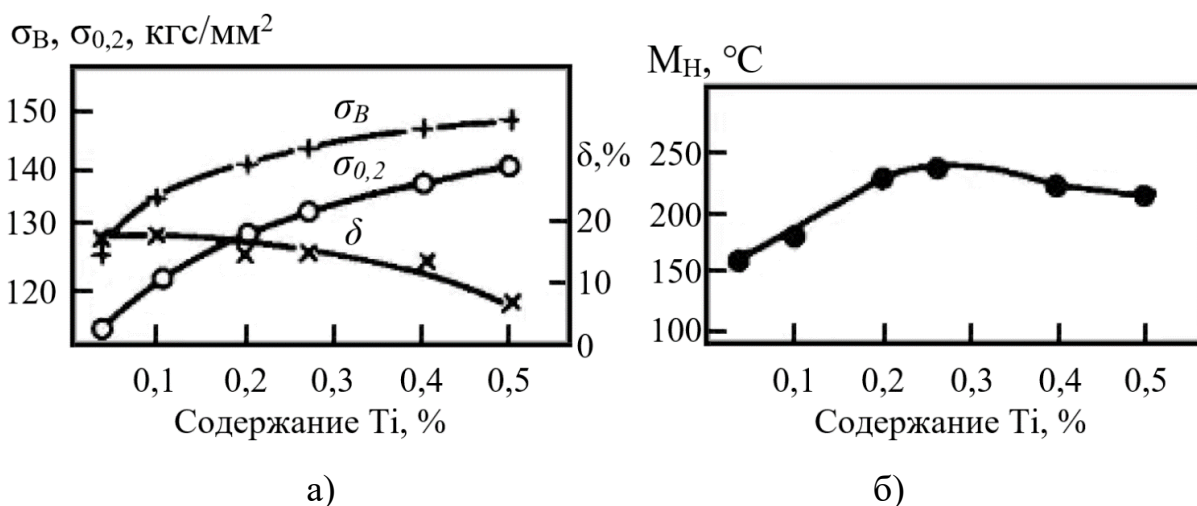


Рисунок 1.7 – Влияние содержания титана на механические свойства (а) и температуру M_H (б) стали марки 07X15H5Д2Т; Закалка от 950 °С с охлаждением на воздухе и последующим старением при 460 °С, 3 ч [32]

Титан, имеющий наибольшее сродство к углероду, образует высокостабильные карбиды TiC, препятствуя обеднению зернограницных областей по хрому и молибдену [32].

Введение 2-3 % меди в состав коррозионно-стойких хромоникельмолибденовых сталей позволяет увеличить предел текучести при старении до 300 МПа [32]. Наибольшее упрочнение медью в ходе старения обеспечивается при высокой степени пересыщения мартенсита. Выделение частиц ϵ -Cu в случае высокой продолжительности старения может привести к ускоренному образованию фазы Лавеса на межфазной границе с последующим укрупнением [32, 43, 44]. Также, среди технологических особенностей сталей, содержащих медь, известна склонность к поверхностному растрескиванию при горячей деформации [32].

Дисперсионное упрочнение коррозионно-стойких сталей мартенситного класса также обеспечивается за счет легирования сильными карбидообразующими элементами, такими как вольфрам, ванадий и ниобий.

Рациональное количество вольфрама, вводимого в состав стали для повышения пластичности, вязкости и сопротивления хрупкому растрескиванию, варьируется от 0,5 до 1,0 %. Вольфрам также способствует

росту температуры рекристаллизации твердого раствора, ограничивая диффузионную подвижность и повышая жаропрочность.

Введение в высокохромистую сталь вольфрама также положительно влияет на размер карбидов $Me_{23}C_6$, препятствуя их коагуляции. Вследствие повышенной склонности к ликвации вольфрам в сталь вводят совместно с молибденом [32].

Легирование ванадием в количестве до 0,3 % способствует измельчению аустенитного зерна и упрочнению при старении. Ванадий, являясь более сильным карбидообразующим элементом, чем молибден и вольфрам, может выделяться в виде специальных карбидов VC или V_4C_3 , или находиться в составе карбидов типа $Me_{23}C_6$. Вследствие высокой устойчивости межатомных связей карбиды ванадия являются термически устойчивыми, препятствуя развитию сдвиговых процессов в ходе пластической деформации и повышая склонность к хрупкому разрушению [32, 33].

Ниобий, превосходящий по степени химического сродства к углероду вышеупомянутые карбидообразующие элементы за исключением титана, оказывает положительное влияние на стойкость к разупрочнению стали в ходе старения [32, 45-47]. Связывая углерод в устойчивые карбиды типа MeC , ниобий также способствует сохранению хрома в твердом растворе, тем самым, улучшая коррозионную стойкость [32, 48, 49].

Значительное влияние на комплекс свойств высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного класса оказывает фазовый состав, а именно количество и стабильность аустенитной фазы.

Проведение нагрева в межкритическом интервале температур $A_{C1}-A_{C3}$ (МКИ), где α - и γ -фаза являются термодинамически стабильными, может привести к формированию в микроструктуре ревертированного (вторичного) аустенита [50-54]. При температуре, близкой к A_{C1} образование ревертированного аустенита происходит преимущественно по границам мартенситных реек. С увеличением температуры рост ревертированного

аустенита может проходить не только по границам близлежащей рейки, но и вдоль примыкающих к ней. Присутствие в микроструктуре остаточного аустенита облегчает формирование ревертированного аустенита в этих участках вследствие отсутствия зародышеобразования. Также образование ревертированного аустенита происходит преимущественно в соответствии с ориентацией бывшего аустенитного зерна [52-57]. Имея гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, для ревертированного аустенита характерна повышенная концентрация аустенитообразующих (никель, марганец, медь) и пониженная концентрация ферритообразующих (хром, молибден) элементов. Поэтому при образовании ревертированного аустенита возможно параллельное выделение карбидов [58-59].

Отжиг в верхней части МКИ приводит к образованию ревертированного аустенита преимущественно глобулярной формы на границах бывшего аустенитного зерна и внутри мартенситных реек.

Нагрев вблизи точки A_{C3} также способствует более высокой кинетике обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, увеличивая количество центров зародышеобразования [51, 58].

Температура образования оказывает значительное влияние на термодинамическую устойчивость ревертированного аустенита. Увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации никеля, укрупнению зерна и разупрочнению мартенситной матрицы, способствуя снижению стабильности ревертированного аустенита.

Термическая обработка, обеспечивающая образование стабильного ревертированного аустенита, применяется для высоколегированных мартенситностареющих сталей (МСС), таких как 03Н18К9М5Т и 03Н17В10К10МТ, вследствие их метастабильной исходной структуры. Благодаря этим особенностям структурно-фазового состояния стабилизация аустенитной фазы существенно влияет на ударную вязкость высокопрочных МСС [60-62].

Наиболее благоприятное сочетание высокой прочности и ударной вязкости для МСС было достигнуто посредством многоступенчатой термической обработки, обеспечивающей формирование наноразмерных объемов ревертированного аустенита и получение микроструктуры типа «нанотриплекс» [62]. Помимо закалки данный режим включает отжиг в МКИ вблизи точки A_{C1} с образованием ревертированного аустенита и дополнительный нагрев под закалку с высокой скоростью (не менее 10 град/с) и малой продолжительностью. Это приводит к выделению интерметаллидных фаз и неполному протеканию $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения при охлаждении с формированием $\gamma_{ост}$ на месте бывшего ревертированного аустенита. При этом кристаллы остаточного аустенита наследуют ориентировку бывшего ревертированного аустенита и частично сохраняют дислокационную структуру, развитию которой также способствует фазовый наклеп в результате закалки. Подобное структурно-фазовое состояние приводит к смещению критической температуры обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения для областей мартенситной матрицы, где сконцентрирован остаточный аустенит, в интервал температур старения.

Заключительное старение приводит к зародышеобразованию и упорядоченному росту ревертированного аустенита на кристаллах остаточного аустенита, формируя микроструктуру типа «нанотриплекс». Выбор температуры старения оказывает значительное влияние на фазовый состав и комплекс механических свойств высоколегированной МСС (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Влияние температуры старения на фазовый состав и механические свойства стали марки 03Н18К9М5Т [62]

№ п/п	Т, °С	Фазовый состав	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	КСУ ^{+20°С} , Дж/см ²
			МПа			
Закалка от 820 °С, 1 ч + Старение						
	без старения	α'	1090	995	12,8	–
1	400	α'	1775	1700	10,0	70
2	430	α'	1905	1830	9,4	69
3	460	α'	2060	2020	9,0	62
4	490	α'	2120	2080	8,8	45
5	520	$\alpha' + 5\% \gamma_{ревI}$	1990	1925	9,1	46
6	550	$\alpha' + 23\% \gamma_{ревI}$	1755	1685	12,8	51
7	580	$\alpha' + 45\% \gamma_{ревI}$	1540	1445	16,6	85
Закалка 820 °С, 1 ч + Нагрев 600 °С, 1 ч + Закалка 820 °С, 6 мин+ Старение						
	без старения	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост}$	1115	1000	16,0	–
1	400	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост}$	1660	1570	11,2	97
2	430	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост} + 1\% \gamma_{ревII}$	1820	1750	10,6	93
3	460	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост} + 5\% \gamma_{ревII}$	1850	1800	10,2	90
4	490	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост} + 15\% \gamma_{ревII}$	1870	1820	10,0	90
5	520	$\alpha' + 24\% \gamma_{ост} + 25\% \gamma_{ревII}$	1660	1550	11,2	113

Несмотря на значительные отличия по химическому составу, образование ревертированного аустенита и влияние на комплекс свойств в мартенситных сталях с 12-14 % хрома происходит схожим с вышеописанными МСС образом (рисунок 1.8) [50-58, 63-69].

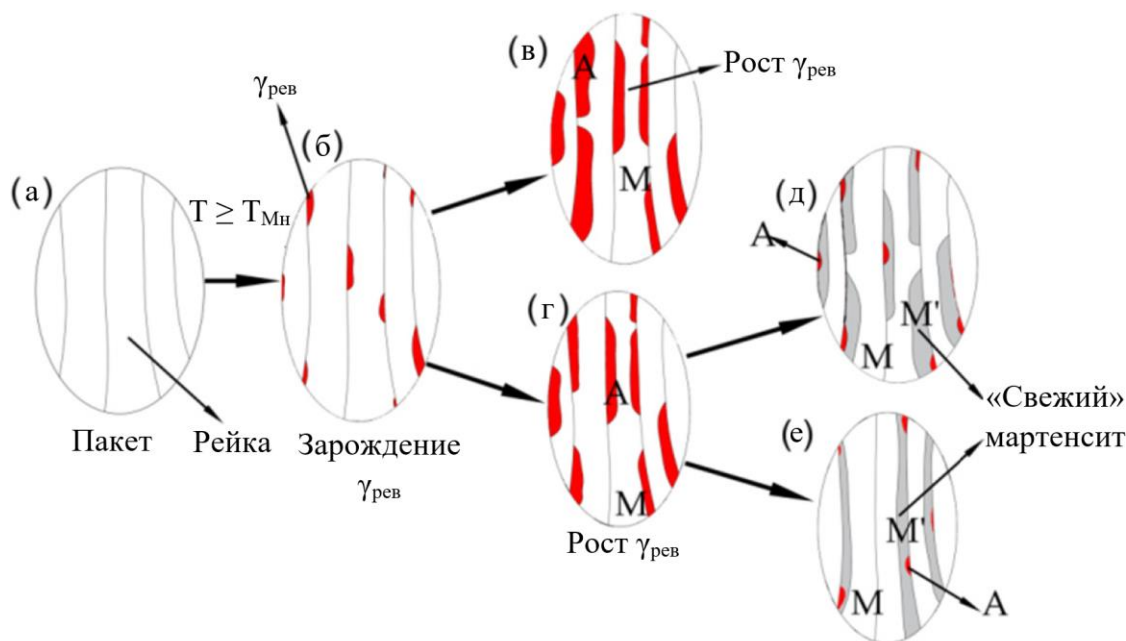


Рисунок 1.8 – Образование ревертированного аустенита в стали с 13 % Cr; а) исходная структура реечного мартенсита; б) зарождение $\gamma_{рев}$ при нагреве выше M_H ; в), г) рост $\gamma_{рев}$; д), е) частичное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение с образованием «свежего» мартенсита [63]

Образование ревертированного аустенита в коррозионно-стойкой стали с однородной мартенситной микроструктурой происходит на границе реек, чему способствует межфазная сегрегация аустенитообразующих элементов и уменьшение упругих напряжений мартенсита. Выделение карбидов типа MeC , Me_2C и $Me_{23}C_6$ по границам мартенситных реек также может способствовать гетерогенному зародышеобразованию ревертированного аустенита.

Исследование кинетики аустенитного превращения мартенситной стали UNS S41426 при отжиге в МКИ (625 °C, 2,5 ч) с применением дифракции синхротронного излучения показало отсутствие реверсии аустенита в ходе нагрева [70]. Однако вследствие частичного мартенситного превращения при охлаждении доля стабильного ревертированного аустенита при 20 °C возросла до 18 %. Атомно-зондовая томография (рисунок 1.9) также показала, что на границах мартенситных реек (α') и ревертированного аустенита ($\gamma_{r1/2}$) произошло выделение карбидов TiC.

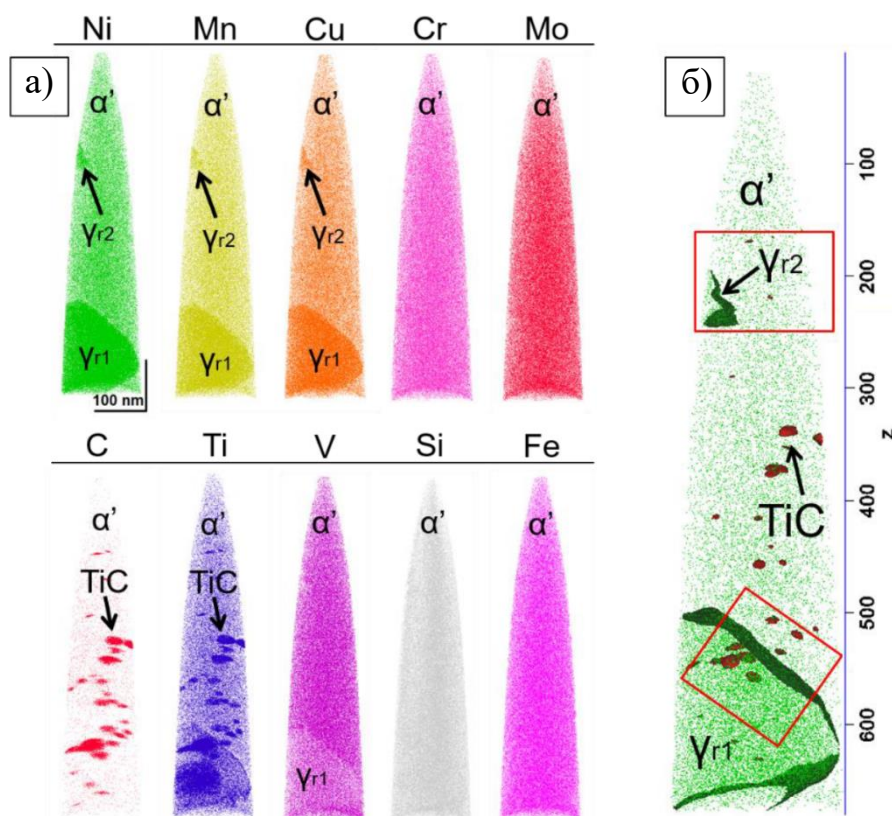


Рисунок 1.9 – Распределение легирующих элементов (а), участки ревертированного аустенита и карбида титана (б) [70]

Ввиду малой объемной доли (менее 0,003 % при 625 °С) выделение карбидов титана оказывает незначительное влияние на образование ревертированного аустенита.

Таким образом, несмотря на выделение устойчивых карбидов, зарождение и рост ревертированного аустенита происходили преимущественно за счет распределения никеля и в меньшей степени марганца [70-72].

Фазовый анализ мартенситной стали 13Cr-6Ni-2Mo-V-Ti после отжига в МКИ в интервале температур от 600 до 670 °С показал, что наибольшее количество ревертированного аустенита наблюдается после отжига при 620 °С, что на 30 °С выше точки A_{C1} (590 °С). Последующее увеличение температуры отжига с приближением к точке A_{C3} (710 °С) приводит к уменьшению количества ревертированного аустенита и повышению твердости в результате частичного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения при охлаждении (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Влияние температуры нагрева в МКИ на содержание ревертированного аустенита, концентрацию углерода и твердость [73]

Температура нагрева, °С	Содержание $\gamma_{рев}$, %	Концентрация углерода в $\gamma_{рев}$, %	Твердость, HV
600	6,67	0,977	285
620	11,63	0,639	285
650	6,76	1,029	296
670	5,28	1,145	342

При отжиге в интервале температур от 600 до 620 °С образование ревертированного аустенита происходит на границах бывшего аустенитного зерна и мартенситных реек. Увеличение температуры отжига выше 620 °С приводит к размыванию границ реечной микроструктуры и уменьшению стабильности ревертированного аустенита.

1.3.2 Коррозионная стойкость низкоуглеродистых сталей на основе 13 % хрома

Термическая обработка низкоуглеродистых сталей с 12-14 % хрома по режиму закалка с последующим отпуском может обеспечить высокий комплекс механических свойств с пределом текучести более 760 МПа и пределом прочности более 860 МПа (см. 1.3). Вместе с этим варьирование температуры отпуска также оказывает значительное влияние и на коррозионную стойкость.

Испытание низкоуглеродистой стали 13Cr-5Ni-2Mo на стойкость к электрохимической коррозии показало, что изменение температуры отпуска в интервале от 550 до 650 °С оказывает существенный эффект [74].

Отпуск при 550 °С повышает степень сенсбилизации стали и ухудшает сопротивление равномерной коррозии, скорость которой превышает выше, чем в закаленном состоянии (1050 °С, 1 ч, охлаждение на воздухе). При этом границы бывшего аустенитного зерна подвержены

локальной коррозии, чему способствуют остаточные напряжения, возникшие при закалке и до конца не устраненные. Увеличение температуры отпуска до 600 °С более эффективно снимает остаточные напряжения, уменьшая развитие локальной коррозии. Отпуск при 650 °С, вблизи точки A_{C1} , способствует образованию ревертированного аустенита, распределенного вблизи межреечных и межзеренных границ.

Диффузия никеля в местах зарождения аустенита также сопровождается диффузией хрома из матрицы в обедненные зоны из-за градиента концентрации, способствуя сохранению углерода в гамма-твердом растворе и препятствуя образованию карбидов. Таким образом, образование ревертированного аустенита после отпуска при 650 °С способствует увеличению стойкости к локальной коррозии, о чем свидетельствует отсутствие признаков локальной коррозии в зернограницных областях.

Повышенная концентрация никеля в аустенитной фазе может способствовать коалесценции пассивной пленки, за счет обогащения барьерного слоя Cr_2O_3 металлической фазой, увеличивая его целостность и улучшая стойкость к точечной коррозии.

Положительное влияние ревертированного аустенита на сопротивление локальной коррозии также отмечено в работе [75]. Увеличение температуры отпуска от 560 до 620 °С способствовало образованию ревертированного аустенита в низкоуглеродистой стали 13Cr-5Ni-2Mo, что при выдержке от 1,5 ч позволило уменьшить число питтингов более, чем в два раза (рисунок 1.10).

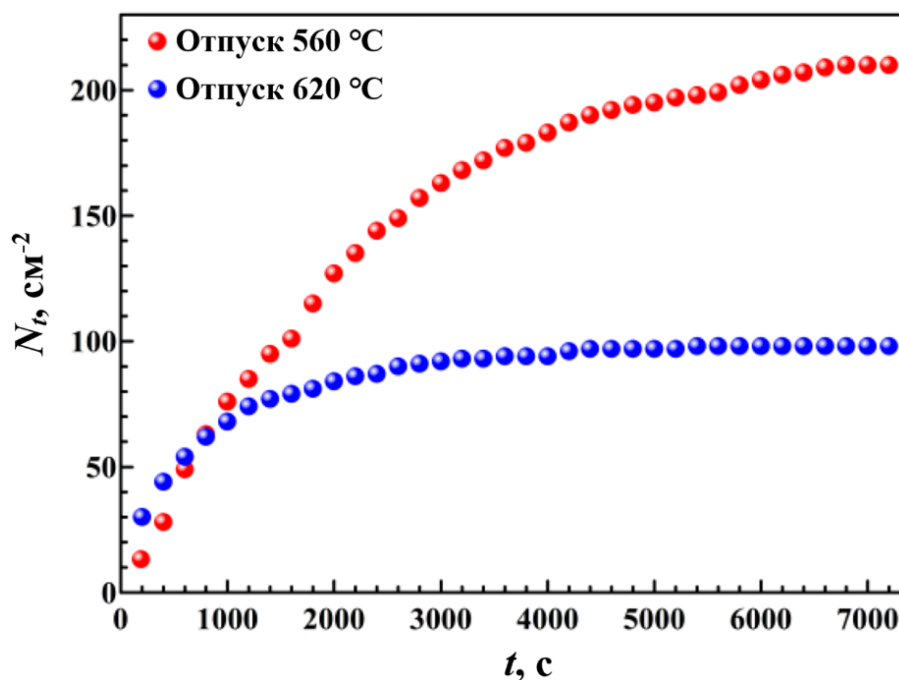


Рисунок 1.10 – Влияние температуры отпуска на питтингообразование (N_t) низкоуглеродистой стали с 13 % хрома при потенциостатической поляризации в 3,5 % азрированном водном растворе NaCl [75]

При этом повышение температуры отпуска выше 600 °C может способствовать сенсбилизации и коагуляции карбидов, что увеличивает степень обеднения соседних с ними зон по хрому и снижает стойкость к локальной коррозии [76].

Однако и в отсутствие аустенита высокопрочные стали с 13 % хрома и однородной микроструктурой реечного мартенсита также обладают высоким сопротивлением коррозии в условиях, имитирующих воздействие газожидкостной смеси [77].

Коррозионные испытания высокопрочных низкоуглеродистых сталей различных классов показали, что мартенситная сталь 13Cr-5Ni-2Mo уступает более высоколегированной дуплексной стали 22Cr-6Ni-3Mo в сопротивлении равномерной коррозии, но значительно превосходит по стойкости к точечной коррозии (таблица 1.5, рисунок 1.11).

Таблица 1.5 – Коррозионная стойкость высокопрочных сталей различных классов [77]

Сталь	$\sigma_{0,2}$	σ_B	Скорость коррозии, мм/год		Глубина питтинга, мм
	МПа, не менее		Равномерная	Точечная	
HP2-13Cr	760	860	0,10	-	-
DSS 22Cr			0,01	0,76	0,19

Скорость потока – 1,8 м/с; выдержка 90 дней; температура – 50 °С; степень обводненности среды – 16 %; P_{CO_2} – 0,13 МПа; P_{H_2S} – 0,08 МПа



Рисунок 1.11 – Поверхность образцов из сталей мартенситного (а) и аустенитно-ферритного (б) классов [77]

Различный характер коррозии обусловлен селективным растворением ферритной фазы дуплексной стали, что приводит к интенсивному питтингообразованию. Однородная микроструктура мартенситной стали, напротив, препятствует локальному растворения металла, однако легирование хромом в количестве 13 % не позволяет обеспечить столь же высокую стойкость к равномерной коррозии.

Таким образом, низкоуглеродистые высокопрочные стали мартенситного класса обладают необходимой стойкостью к равномерной коррозии и высоким сопротивлением к питтингообразованию, чему также способствует образованию ревертированного аустенита. Обратной стороной

увеличения коррозионной стойкости является снижение прочностных свойств, что ограничивает возможности применения сталей с 13 % хрома в условиях высокого давления и повышенных температур.

1.4 Высокопрочные низкоуглеродистые стали на основе 15-17 % хрома

1.4.1 Стали переходного класса на основе 15-17 % хрома

Высокопрочные коррозионно-стойкие стали переходного класса были разработаны для авиационной отрасли, а позднее и для аэрокосмической в качестве деталей фюзеляжа, обшивки и ответственных узлов [33, 34, 36]. Помимо высокой прочности требования к стали также включали повышенную стойкость к разупрочнению при температурах, достигающих до 400 °С, и хорошую технологичность.

Мартенситные стали на основе 13 % Cr обладают необходимой прочностью, однако зачастую имеют низкую пластичность и недостаточную технологичность в термообработанном состоянии. Аустенитные стали, упрочняемые преимущественно посредством дисперсионного твердения и пластической деформации, имеют невысокую прочность, а также повышенную стоимость [32-34].

Таким образом, для высокопрочных коррозионно-стойких сталей переходного класса был определен расширенный ряд требований [33]:

- получение аустенитной микроструктуры после нагрева под закалку при температуре не выше 1050 °С с охлаждением на воздухе для обеспечения технологичности;
- сопротивление разупрочнению при отпуске до 400 °С;
- возможность дисперсионного упрочнения в ходе отпуска при температурах ниже 500 °С при легировании соответствующими элементами;
- содержание хрома, обеспечивающее высокую коррозионную стойкость (от 15 до 19 %);
- ограниченное количество δ -феррита.

Высокое содержание хрома способствует увеличению количества δ -феррита, поэтому, как и для низкоуглеродистых сталей с 13 % хрома, в состав вводят аустенитообразующие элементы (никель, марганец, медь) [32, 33]. Склонность к образованию δ -феррита также повышают карбидообразующие элементы (молибден, ванадий, ниобий, вольфрам), что необходимо учитывать при сочетании аустенито- и ферритообразующих элементов. Это приводит к снижению температуры начала мартенситного превращения ниже 20 °С [34].

Поэтому для сталей переходного класса необходим тщательный контроль химического состава для обеспечения заданной микроструктуры и фазового состава, что обуславливает их специализированное применение.

Рациональная температура нагрева стали переходного класса под закалку должна обеспечить растворение карбидов и гомогенизацию состава в зернограницных областях. После охлаждения на воздухе в стали может присутствовать значительное количество остаточного аустенита, что препятствует достижению необходимых прочностных свойств [32-34].

Поэтому для стимулирования мартенситного превращения и дестабилизации аустенита применяют два основных метода: обработка холодом или нагрев при температуре на 20-80 °С выше A_{C3} .

При обработке холодом $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение может проходить как во время охлаждения, так и изотермически. Наибольшая интенсивность мартенситного превращения обычно достигается в интервале температур от минус 70 до минус 90 °С. Мартенситное превращение посредством обработки холодом обеспечивает высокую эффективность в упрочнении мартенсита за счет сохранения углерода в гамма-твердом растворе. Отличительной особенностью мартенситной структуры сталей переходного класса после обработки холодом является наличие двойников, влияние которых на механические свойства, однако, остается дискуссионным [34].

Вторым способом развития $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения является нагрев (отжиг) стали в интервале температур от 700 до 800 °С в зависимости от состава

[33, 34]. Выдержка в данном диапазоне способствует интенсивному карбидообразованию, преимущественно по границам бывшего аустенитного зерна и пакетов мартенсита, в результате чего значительно возрастает температура M_H (рисунок 1.12).

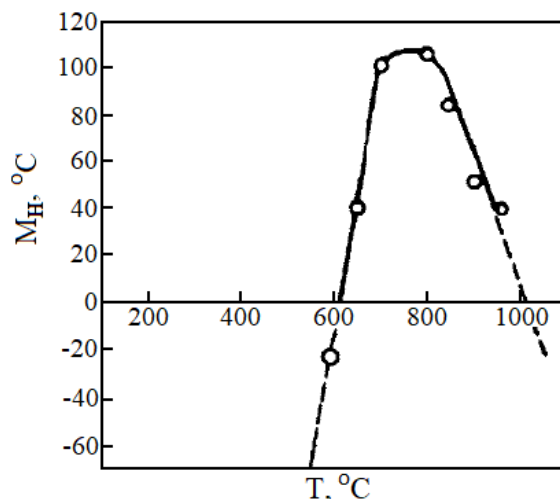


Рисунок 1.12 – Влияние температуры нагрева на положение точки начала мартенситного превращения M_H стали марки 08X17H5M3 [34]

Присутствие δ -феррита в микроструктуре стали переходного класса способствует более интенсивному образованию карбидов, благодаря повышенному коэффициенту диффузии хрома и прочих карбидообразующих элементов в феррите в сравнении с аустенитом.

Дополнительно повысить температуру начала мартенситного превращения возможно за счет холодной пластической деформации, однако данный способ применяется для ограниченного сортамента (лист, проволока) ввиду неравномерного превращения в микроструктуре [33].

Окончательный отпуск или старение направлены на повышение механических свойств, в особенности пластичности и предела текучести. Интенсивность процесса отпуска сталей переходного класса не отличается от сталей мартенситного класса и зависит от количества мартенсита, полученного после $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения посредством вышеуказанных методов. Отпуск может привести к стабилизации непревращенной доли аустенита, способствуя его устойчивости против трансформации $\gamma \rightarrow \alpha'$. В сравнении с мартенситными сталями выбор температуры отпуска сталей переходного

класса ограничен низкой температурой A_{C1} , однако обеспечивает крайне высокие прочностные характеристики, особенно при дисперсионном упрочнении [32-34].

1.4.2 Влияние легирующих элементов и термической обработки на фазовый состав, структуру и свойства сталей на основе 15-17 % хрома

Химический состав сталей как переходного класса, так и с полным $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращением во многом схож с низкоуглеродистыми коррозионно-стойкими сталями с дисперсионным упрочнением (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Химический состав (масс. %) сталей с 15-17 % Cr [20, 34, 78-89]

Марка стали	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Другое
15-5 PH	<0,07	14,0-15,5	3,5-5,5	-	2,5-4,5	Nb: 0,15-0,45
15-5 W PH / 06X15H6MBФБ	0,05- 0,08	13,5-15,0	5,2-5,7	0,8-1,0	<0,2	V: 0,15-0,25 Nb: 0,08-0,15 W: 0,7-1,0
Custom 450	<0,05	14,0-16,0	5,0-7,0	0,5-1,0	1,25- 1,75	Nb: $8 \times C$
15-7 Mo PH	<0,09	14,0-16,0	6,5-7,75	2,0-3,0	-	Al: 0,75-1,50
JFE-UCH-15CR	<0,04	14,0-16,0	6,0-7,0	1,8-2,5	<1,5	-
17-4 PH	<0,07	15,0-17,5	3,0-5,0	-	3,0-5,0	Nb: 0,15-0,45
17-7 PH	<0,09	16,0-18,0	6,5-7,75	-	-	Al: 0,75-1,50
JFE-UCH-17CR	<0,04	16,0-18,0	3,5-4,5	2,3-2,8	<1,5	W: 0,8-1,2
07X16H6	0,05- 0,09	15,5-17,5	5,0-8,0	-	-	-
08X17H5M3	0,06- 0,10	16,0-17,5	4,5-5,5	3,0-3,5	-	-

За исключением марок 07X16H6 и 08X17H5M3 вышеуказанные стали с 15-17 % хрома легированы элементами (V, W, Nb, Al, Cu), обеспечивающих дисперсионное упрочнение. Это позволяет обеспечить не только высокие прочностные свойства, но и удовлетворительную пластичность (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Режимы термической обработки и механические свойства сталей с 15-17 % Cr [3, 20, 34, 78-89]

Марка стали	Режим термической обработки		$\sigma_{0,2}$	σ_B	$\delta, \%$	Твердость HRC
			МПа			
15-5 PH	закалка от 1040 °C (воздух)	отпуск при 480 °C (1 ч)	>1172	>1310	>5	40-48
		отпуск при 620 °C (4 ч)	>724	>931	>8	28-38
15-5 W PH	закалка от 1000 °C (0,5 ч, воздух) + обработка холодом при -70 °C (2,5 ч) + отпуск при 490 °C (2 ч)		1037- 1108	1287- 1354	18-21	41
	закалка от 1000 °C (0,5 ч, воздух) + отпуск при 500 °C (2 ч)		1010- 1028	1212- 1220	21-23	40
Custom 450	закалка от 1040 °C (1 ч, вода/масло)	отпуск при 480 °C (4 ч)	>1296	>1351	>14	>42
		отпуск при 565 °C (4 ч)	>1048	>1103	>20	>37
		отпуск при 620 °C (4 ч)	>634	>979	>23	>28
PH 15-7 Mo	закалка от 1065 °C (воздух) + отжиг при 760 °C (1,5 ч, воздух) + отпуск при 565 °C (1,5 ч)		>1172	>1310	>6	>40
JFE-UCH-15/17CR	закалка +отпуск		862-1034	>931	-	<37
17-4 PH	закалка от 1040 °C (воздух)	отпуск при 480 °C (1 ч)	1172	1310	5	40-48
		отпуск при 620 °C (4 ч)	724	931	8	28-38

Окончание таблицы 1.7

Марка стали	Режим термической обработки		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Твердость HRC
			не менее			
17-7 PH	закалка от 1065 °С (воздух) + отжиг при 760 °С (1,5 ч, воздух) + отпуск при 565 °С (1,5 ч)		1034	1241	8	>38
	закалка от 1065 °С (воздух) + закалка от 955 °С (10 мин, воздух) + обработка холодом при -70 °С (2,5 ч) + отпуск при 510 °С (1,5 ч)		1310	1448	7	>44
06X15H6MBФБ	закалка от 1000 °С (воздух) + обработка холодом при -70 °С (2 ч)	отпуск при 480 °С (2 ч)	980	1180	8	-
		отпуск при 580 °С (2 ч)	880	1130	16	
		отпуск при 630 °С (2 ч)	785	1030	16	
07X16H6	закалка от 960-1000 °С (воздух) + обработка холодом при -70 °С (2 ч) + отпуск при 350-400 °С (1 ч)		835	1080	12	-
08X17H5M3	закалка от 950 °С (воздух) + обработка холодом при -70 °С (2 ч)	отпуск при 450 °С (1 ч)	1030	1225	10	-
		отпуск при 650 °С (1 ч)	735	931	20	-

Высокое содержание хрома от 15 до 17 % требует увеличения количества аустенитообразующих элементов для предотвращения образования δ -феррита. Рост суммарного количества легирующих элементов, в свою очередь, существенно снижает температуру M_H , увеличивая стабильность остаточного аустенита (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Влияние легирующих элементов на долю δ -феррита и M_H [33]

Изменение на 1 масс.%	C	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Cu	V
Содержание δ - феррита, %	-180	-200	-1	+8	+15	-10	+11	+8	-3	+19
Температура M_H , °C	-450	-450	-30	-50	-20	-20	-45	-36	-35	-46

Поэтому обеспечение высокого комплекса свойств низкоуглеродистых сталей с 15-17 % хрома зависит от сбалансированности состава по феррито- и аустенитообразующим элементам.

При этом повышенное содержание аустенитообразующих элементов в сталях с 15-17 % хрома позволяет варьировать фазовый состав посредством легирования и режимов термообработки в более широких пределах, чем в мартенситных сталях с 13 % хрома.

Как было указано ранее (гл. 1.3.1), легирование никелем способствует стабилизации остаточного аустенита и зарождению ревертированного аустенита. Однако комплексное легирование никелем и медью существенно расширяет возможности изменения фазового состава при отпуске низкоуглеродистых сталей с 15-17 % хрома [90-95].

Варьирование температуры отпуска от 400 до 750 °C для трех сталей с преимущественно мартенситной микроструктурой в закаленном состоянии и различным содержанием хрома, никеля и меди обеспечило образование ревертированного аустенита в количестве до 42 % (таблица 1.9) [91].

Таблица 1.9 – Влияние химического состава и температуры отпуска на содержание аустенита [91]

Состав стали	Химический состав, масс.%								
	Fe	C	Cr	Ni	Mo	W	Cu		
А	77,838	0,022	11,86	5,14	2,17	1,00	1,39		
В	73,749	0,021	14,78	6,50	2,04	0,80	1,44		
С	72,29	0,020	14,78	6,60	2,05	0,88	2,74		
Содержание аустенита, %									
Состав стали	Закалка 1050 °С	Температура отпуска (2 ч), °С							
		400	450	500	550	600	650	700	750
А	0,38	0,11	0,34	0,0	0,60	2,55	17,14	2,84	0,66
В	7,24	3,29	2,14	6,44	12,48	18,63	30,93	31,19	24,33
С	13,32	12,04	23,17	29,04	34,46	39,55	55,90	37,87	33,18

Образование большого количества ревертированного аустенита обусловлено синергетическим эффектом комплексного легирования никелем и медью, имеющих ГЦК-решетку и химическое сродство вследствие смежного положения в периодической таблице.

Увеличение количества аустенита по мере повышения температуры отпуска показывает, что более низкая скорость диффузии приводит к большему обогащению никелем (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Концентрация легирующих элементов по микроструктурным составляющим исследуемых сталей [91]

Состав стали		Концентрация элементов (масс.%)				
		Cr	Ni	Cu	Mo	W
А	Аустенит	11,58	6,52	1,43	2,21	2,70
	Мартенсит	13,90	5,07	1,06	2,39	2,29
В	Аустенит	15,33	9,93	1,89	1,70	1,26
	Мартенсит	18,89	3,02	1,03	2,40	1,78
С	Аустенит	14,85	11,96	3,79	1,71	1,97
	Мартенсит	17,10	4,76	2,29	2,0	1,20

Дополнительное легирование медью способствует процессам диффузии никеля, о чем свидетельствует его различная концентрация в аустенитной фазе для составов В и С (9,93 % и 11,96 % соответственно), несмотря на равное количество никеля в составе.

Образование ревертированного аустенита для трех сталей различного состава также имеет микроструктурные особенности. Для ревертированного аустенита в стали с 12 % хрома (состав А) характерна блочная морфология (рисунок 1.13, а). Более высокое содержание никеля в стали с 15 % хрома (состав В) способствует росту числа центров зародышеобразования, вследствие чего возрастает доля ревертированного аустенита, имеющего вид прослоек, ориентированных между мартенситными рейками (рисунок 1.13, б). Наиболее легированная никелем и медью сталь с 15 % хрома (состав С) отличается дисперсным зародышеобразованием ревертированного аустенита, вследствие чего большая его часть имеет равноосную блочную форму (рисунок 1.13, в).

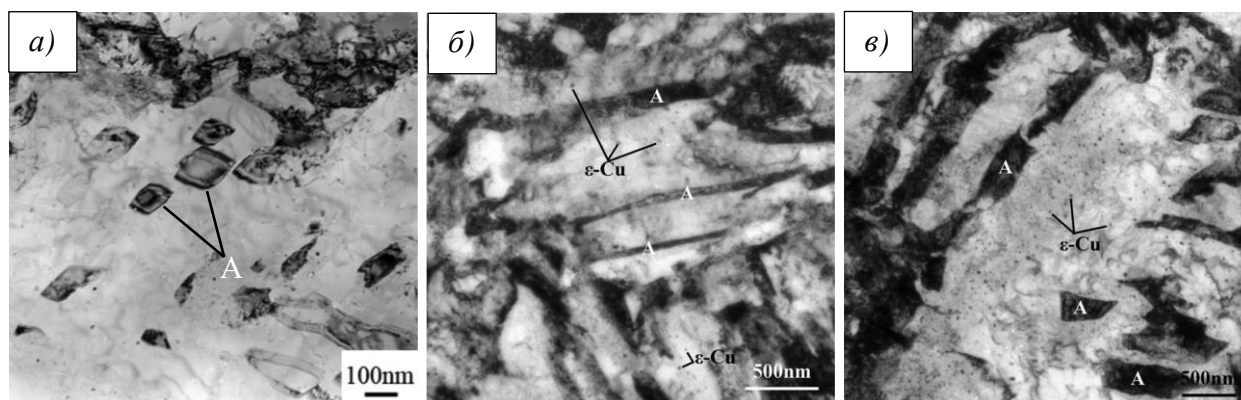


Рисунок 1.13 – Светлопольное изображение стали составов А (а), В (б), С (в); А – ревертированный аустенит; закалка от 1050 °С + отпуск при 650 °С [91]

Также вокруг участков ревертированного аустенита присутствуют дисперсные выделения ϵ -Cu, концентрация которых возрастает по мере увеличения содержания никеля и меди в составе сталей.

Это показывает, что медь преимущественно концентрируется в области, богатой никелем, а насыщение никелем, в свою очередь, может способствовать осаждению частиц ϵ -Cu, формируя синергетический эффект. Поэтому образование ревертированного аустенита в стали состава С происходит в областях

с повышенной концентрацией частиц ϵ -Cu с наследованием аустенитом двойниковой структуры и ориентационным соотношением между ϵ -Cu и мартенситной матрицей (рисунок 1.14).

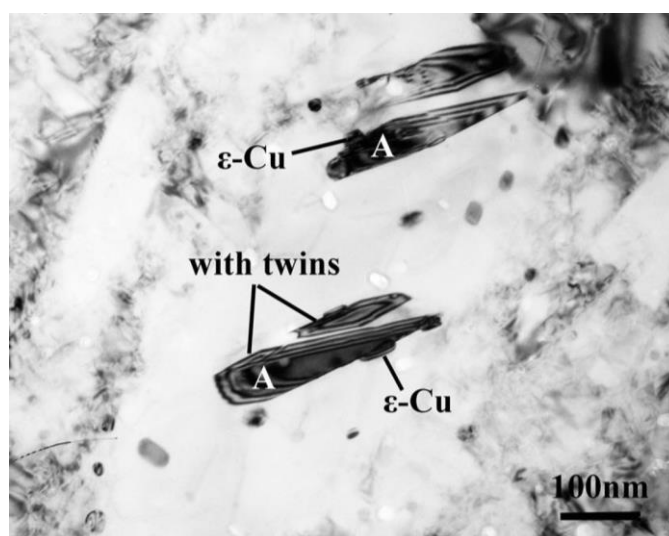


Рисунок 1.14 – Светлопольное изображение стали состава С; А – аустенит, обогащенный ϵ -Cu [91]

Ревертированный аустенит как и остаточный способствует повышению пластичности и уменьшению прочности (рисунок 1.15).

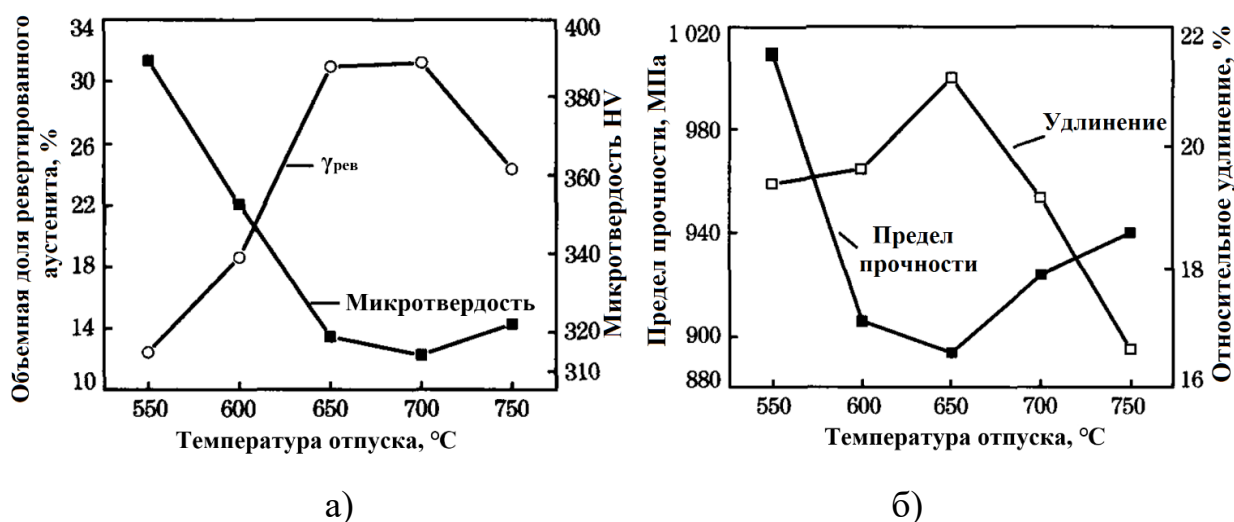


Рисунок 1.15 – Влияние температуры отпуска на фазовый состав (а) и механические свойства (б) стали состава В с 15 % хрома [90, 96, 97]

Увеличение температуры отпуска выше 650 °C уменьшает стабильность ревертированного аустенита и приводит к частичному мартенситному

превращению при охлаждении, о чем свидетельствует потеря пластичности и повышение прочности [96, 97].

Количество ревертированного аустенита может варьироваться не только посредством изменения температуры отпуска, но также за счет различного охлаждения при закалке. Охлаждение при закалке от 1050 °С в жидком азоте (минус 196 °С) низкоуглеродистой стали 15Cr-6Ni-2Mo-1,5Cu обеспечило значительное увеличение количества ревертированного аустенита при последующем отпуске (таблица 1.11) [98].

Таблица 1.11 – Влияние режима термообработки на фазовый состав [98]

Режим термообработки стали	Температура отпуска (2 ч), °С				
	550	600	650	700	750
	Количество аустенита, %				
Закалка от 1050 °С (0,5 ч)	10,21	21,37	28,04	24,47	21,56
Закалка от 1050 °С (0,5 ч) + охлаждение при минус 196 °С	13,79	41,22	45,24	21,03	20,03

Охлаждение в жидком азоте замедлило диффузию никеля, обеспечивая более равномерное распределение и рост числа центров зародышеобразования, благодаря чему участки ревертированного аустенита имеют форму не только блоков, но и тонких прослоек (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Влияние термообработки на распределение (масс. %) основных легирующих элементов в мартенситной стали с 15 % хрома [98]

Область микроструктуры	Закалка от 1050 °С		Закалка от 1050 °С + охлаждение при минус 196 °С	
	Отпуск при 650 °С			
	Cr	Ni	Cr	Ni
Пакеты мартенсита	15,23	6,47	15,36	6,62
Мартенсит вблизи γ-фазы	18,89	3,02	18,74	2,34
Граница зерна γ-фазы	16,86	5,55	16,07	7,11
Центр зерна γ-фазы	15,33	9,93	15,44	8,53

Ограничение диффузионной подвижности также привело к сегрегации атомов углерода вблизи скопления дислокаций или двойников. Образование большого числа участков ревертированного аустенита при отпуске уменьшило ширину исходных мартенситных реек, препятствуя укрупнению зерен и повышая твердость (рисунок 1.16, а). Увеличение температуры отпуска выше 650 °С приводит к падению стабильности ревертированного аустенита и образованию «свежего» мартенсита с наименьшей шириной реек (рисунок 1.16, б).

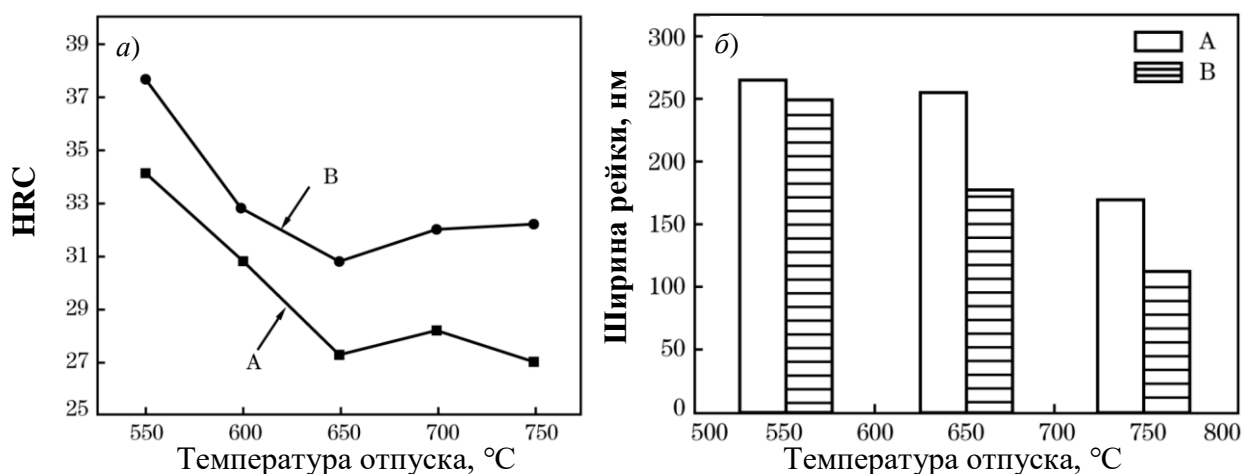


Рисунок 1.16 – Влияние температуры отпуска на твердость (а) и ширину мартенситных реек (б) [98]

Увеличение содержания хрома от 15 до 17 % сужает гамма-область, но вместе с этим снижает температуру M_H , стабилизируя аустенит. Поэтому для сталей типа 17-7 PH или 08X17H5M3 после закалки применяют промежуточную операцию, стимулирующую мартенситное превращение.

Сталь 17-4 PH с меньшим количеством никеля при закалке может претерпевать практически полное мартенситное превращение, а необходимый комплекс механических свойств достигается посредством заключительного отпуска в широком интервале температур. Незначительное влияние на фазовый состав стали 17-4 PH может оказать увеличение выдержки при отпуске [99]. Закалка от 1040 °С с охлаждением в масло обеспечивает полное мартенситное превращение стали 17-4 PH, а последующее старение при 580 °С различной длительности способствует незначительному образованию ревертированного аустенита (таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Влияние продолжительности старения на фазовый состав [99]

Продолжительность старения, ч	Закаленное состояние	0,25	0,5	4
Объемная доля аустенита, %	0,2	1,8	3,3	3,8

Несмотря на высокую устойчивость к $\alpha' \rightarrow \gamma$ превращению мартенситной стали 17-4 PH, изменение выдержки при старении оказывает значительное влияние на прочностные свойства (рисунок 1.17).

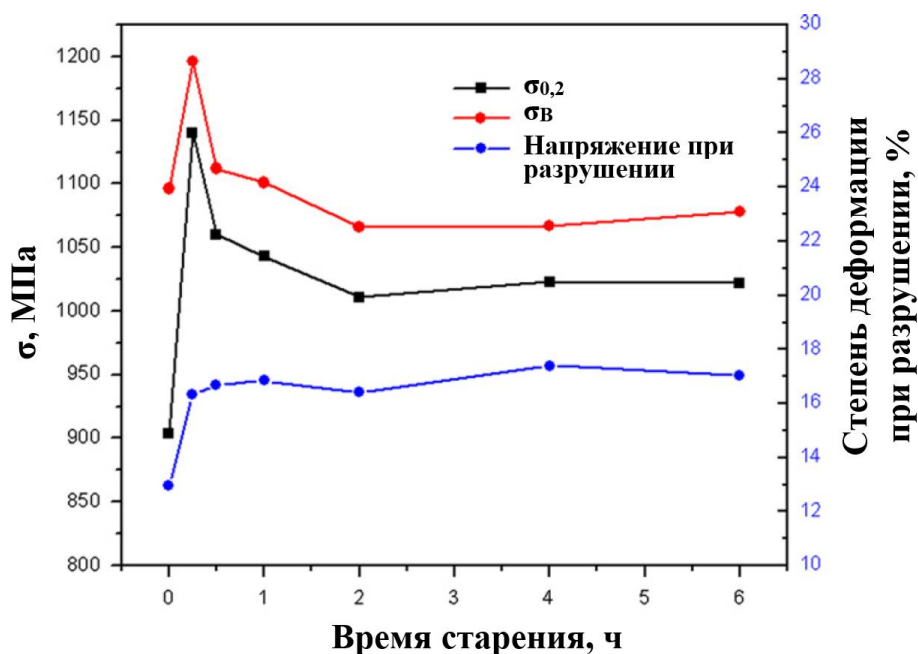


Рисунок 1.17 – Влияние выдержки при старении на механические свойства стали 17-4 PH [99]

Уменьшение прочности обусловлено изменением фазового состояния частиц вторичной фазы, а именно меди. Увеличение продолжительности старения от 0,25 до 2 ч приводит к потере когерентности дисперсных частиц ϵ -Cu с ОЦК-матрицей и интенсивной коагуляции.

Таким образом, увеличение содержания хрома до 15 % позволило регулировать соотношение и морфологию мартенсита и аустенита в широком интервале, обеспечивая высокий комплекс механических свойств. Последующее повышение содержания хрома до 17 % ограничивает возможность изменения фазового состава низкоуглеродистых сталей, вследствие возможного появления δ -

феррита или чрезмерной стабилизации аустенита. Поэтому низкоуглеродистые стали с 17 % хрома часто легируют элементами, способствующими дисперсионному упрочнению, что обеспечивает высокий комплекс механических свойств.

1.4.3 Коррозионная стойкость низкоуглеродистых сталей на основе 15-17 % хрома

Увеличение содержания хрома до 15-17 % повышает стойкость пассивирующего поверхностного слоя, снижая скорость равномерной коррозии. Однако возможные изменения структурно-фазового состояния, включая выделение вторичных фаз в ходе термической обработки, может оказывать существенное влияние на сопротивление коррозии в различных средах [100-107]. Коррозионные испытания высокопрочных сталей с 15-17 % хрома в слабоминерализованном и кислотном растворах показали более высокое сопротивление аустенито-мартенситной стали, преимущественно за счет повышенного содержания хрома, молибдена и легирования азотом (таблица 1.14) [107].

Таблица 1.14 – Влияние параметров среды на коррозионную стойкость [107]

Сталь	Структурный класс	Скорость равномерной коррозии, мм/год	
		5 % NaCl	1 % H ₂ SO ₄
15Cr-6Ni-Mo-1,5Cu-Ti-Nb	Мартенситный	$5,65 \times 10^{-3}$	$8,82 \times 10^{-2}$
16,5Cr-4Ni-3Mo-N	Аустенито-мартенситный	$1,26 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-2}$

Испытания низкоуглеродистой стали 15Cr-6,5Ni-2Mo-1W-3Cu мартенситного класса на стойкость к электрохимической коррозии показали, что в сильноокислых (pH < 3) растворах сопротивление точечной коррозии существенно снижается (таблица 1.15) [108].

Таблица 1.15 – Влияние параметров среды на коррозионную стойкость [108]

Параметры электрохимической коррозии	pH				Насыщение CO ₂ (2,12% Cl ⁻)	
	2	3	4	6,5	–	присутствует
i_p , (мкА/см ²)	10,5	4,1	2,1	1,0	1,0	11,8
E_{corr} , мВ	-460	-367	-425	-280	-279	-496
E_{pit} , мВ	-193	40	143	198	159	210

Уменьшение pH от 6,5 до 2 приводит к увеличению плотности тока пассивации (i_p) и смещению влево потенциалов коррозии (E_{corr}) и питтингообразования (E_{pit}), что способствует локальному растворению пассивной пленки. Насыщение раствора CO₂ приводит к падению потенциала коррозии более, чем на 200 мВ, однако потенциал питтингообразования незначительно возрастает. В совокупности с увеличением плотности тока пассивации от 1,0 до 11,8 мкА/см² это свидетельствует об уменьшении стабильности пассивирующей пленки. Таким образом, насыщение среды CO₂ облегчает развитие равномерной коррозии, при этом незначительно замедляя образование питтингов.

Присутствие в газожидкостной смеси сероводорода (H₂S) существенно снижает сопротивление коррозионному растрескиванию и точечной коррозии. Электрохимические испытания в различных средах высокопрочной мартенситной стали 15Cr-6,5Ni-2Mo выявили значительное уменьшение потенциалов коррозии и питтингообразования при насыщении раствора 0,05 г/л Na₂S·H₂O (таблица 1.16).

Таблица 1.16 – Влияние сероводорода на стойкость к электрохимической коррозии [109]

Параметры электрохимической коррозии	Испытательный раствор, насыщенный	
	CO ₂	CO ₂ + Na ₂ S·H ₂ O
i_p , (мкА/см ²)	8,9	9,4
E_{corr} , мВ	-421	-605
E_{pit} , мВ	15,7	-64

Плотность тока при насыщении раствора Na₂S·H₂O практически не изменилась, что свидетельствует о преимущественном влиянии сероводорода на стойкость к точечной коррозии.

При сравнительных испытаниях с насыщением раствора CO₂ (до 0,25 М) и H₂S (до 0,01 М) и варьированием концентрации ионов Cl⁻ и температуры duplexная сталь 22Cr-5Ni-3Mo-V продемонстрировала более высокую разницу потенциалов коррозии и питтингообразования, чем мартенситная сталь 15Cr-5Ni-2Mo-V (таблица 1.17).

Таблица 1.17 – Влияние условий испытания на сопротивление различных сталей точечной коррозии [110]

Концентрация Cl ⁻ , %	Испытательная среда	Температура испытания, °С					
		27		50		80	
		$\Delta E_{pit} - E_{corr}$, мВ					
		15Cr	22Cr	15Cr	22Cr	15Cr	22Cr
0,5	CO ₂	996	1455	575	1365	480	656
	CO ₂ + H ₂ S	700	1335	600	1157	550	680
1,8	CO ₂	598	1350	525	975	550	475
	CO ₂ + H ₂ S	644	910	425	1200	450	550
2,5	CO ₂	858	1482	400	1250	350	500
	CO ₂ + H ₂ S	375	1225	375	775	350	425

Однако с увеличением температуры до 80 °С преимущество дуплексной стали значительно уменьшается, в особенности при комплексном насыщении раствора CO₂ и H₂S, что указывает на более стабильный пассивный диапазон мартенситной стали.

Таким образом, увеличение содержания хрома до 15-17 % позволило дополнительно повысить устойчивость пассивирующего слоя в сравнении с низкоуглеродистыми сталями мартенситного класса с 13 % хрома. Уступая дуплексным сталям по стойкости к равномерной коррозии, высокопрочные стали с 15-17 % хрома имеют устойчивое сопротивление точечной коррозии.

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Постановка задач

Анализ литературных данных показывает, что повышение эксплуатационной надежности трубной продукции, применяемой в производстве, транспортировке и хранении углеводородов, требует увеличения комплекса свойств низкоуглеродистых сталей мартенситного класса. Результаты ранее проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют, что это может быть реализовано посредством увеличения содержания легирующих элементов, в особенности хрома, никеля и молибдена.

Высокопрочные стали с 15-17 % хрома, разработанные во второй половине XX в., получили широкое распространение в авиакосмической и химической отраслях. Однако возможность применения подобных материалов в качестве трубной продукции для нефтегазовой и энергетической отраслей остается менее изученной и сохраняет свою актуальность.

Согласно предполагаемым условиям эксплуатации в таблице 2.1 приведены требования к механическим свойствам обсадных и насосно-компрессорных стальных труб для нефтяной и газовой промышленности [2].

Таблица 2.1 – Требования к механическим свойствам сталей различных групп прочности

σ_T , МПа		σ_B , МПа	Твердость	$KCV^{-40^\circ C}$, Дж/см ² , не менее
не менее	не более	не менее	HRC, не более	
758	965	862	32	70
862	1034	931	37	
930	1137	1000	40	

Опираясь на вышеизложенные данные, сформулированы следующие задачи:

- изучение влияния химического состава и режимов термической обработки на особенности изменения фазового состава и микроструктуры сталей мартенситного и переходного классов;

- исследование особенностей формирования комплекса механических и технологических свойств с учетом влияния различных фаз и микроструктурных составляющих;

- определение свойств с учетом предполагаемых условий эксплуатации, включая испытания на растяжение в условиях повышенных температур и коррозионные испытания в различных средах.

- определение наиболее рациональных составов и режимов термической обработки, обеспечивающих требуемый комплекс свойств в условиях современного трубного производства.

2.2 Материалы исследований

Исследования в лабораторных условиях проводили на двух группах экспериментальных сталей и одной промышленной стали мартенситного класса типа 13Cr Modified, выступающей в качестве материала сравнения. В первую группу входят двухфазные стали, три из которых содержат 15 % Cr и 7 % Ni, а четвертая легирована 17 % Cr и 4 % Ni и имеет повышенное количество ферритообразующих элементов (Mo, W).

Вторая группа включает четыре опытные стали мартенситного класса, легированных элементами (V, Nb, Cu), способствующих дисперсионному упрочнению. Три стали из этой группы содержат 15 % Cr и 5 % Ni, четвертая легирована 17 % Cr и 4 % Ni, однако в отличие от стали состава 5 из первой группы имеет более высокое содержание меди. Фактический (плавочный) химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Плавочный состав (масс. %) исследуемых сталей

Состав стали	C	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	Cu
Мартенситная сталь с 13 % Cr								
1	0,08	12,7	4,2	1,08	-	-	0,05	0,16
Двухфазные стали с 15-17 % Cr								
2	0,08	15,2	6,5	2,2	0,01	-	-	0,02
3	0,09	15,1	6,8	2,1	0,02	-	-	0,6
4	0,07	15,3	6,4	1,1	1,0	-	-	0,6
5	0,08	17,2	3,9	2,6	1,0	-	-	0,9
Мартенситные стали с 15-17 % Cr								
6	0,08	15,3	5,1	0,17	-	0,054	0,07	0,06
7	0,08	14,6	4,8	0,91	-	0,063	0,07	0,05
8	0,08	15,2	4,8	1,05	-	0,13	0,02	0,05
9	0,07	16,6	4,1	0,05	-	0,32	-	3,14

Выплавку слитков осуществляли в лабораторной вакуумно-индукционной печи модели VSG-30А с емкостью тигля 30 кг. Футеровка тигля печи набивная, состоящая из смеси порошка периклазового (магнезитового) плавяного марки ПППЛ-96-0.08 (90%) и порошка глинозёма (10%). Тигель набивали, просушивали, а затем спекали. Перед началом выплавки опытных сталей проводили промывочную плавку путем расплава технического марки ЖЧК-7. В качестве шихты для опытных сталей использовали техническое железо ЖЧК-7, металлические материалы (марганец, хром, никель, молибден, вольфрам, медь), феррохром-55, ферросилиций-75, отходы собственного производства, бой графитированных электродов (при необходимости). Для раскисления стали применяли силикокальций марки SiCa30.

Шихту расплавляли в вакууме при начальном давлении 0,0013 Па, после расплавления и раскисления ванны в течение 10 мин камеру продували аргоном при давлении 13,3 кПа и присаживали марганец.

Металл сливали через 1 минуту после последней присадки в стальную изложницу с прибыльной надставкой, футерованной огнеупорной массой. В результате получали слитки высотой 330-350 мм, диаметром верхней и нижней части слитка составил 115 и 100 мм соответственно. Высота слитков до прибыльной части составляла 250 мм, высота прибыльной части – от 80 до 100 мм. Перед прокаткой от слитков отрезали прибыльную и донную части, а боковую поверхность подвергали абразивной зачистке до полного удаления подкорковых дефектов.

Далее, слитки нагревали в проходной нагревательной печи до 1180-1200 °С с гомогенизирующей выдержкой. Горячую прокатку проводили на двухклетьевом универсальном прокатном стане 250/105×350 (где, в мм: 250 и 105 – диаметры валков, 350 – длина бочки валка). Прокат слитков в прутки Ø 16 мм проводили в три передела с промежуточными подогревами по схеме:

- Слиток → полоса 40×60 мм (11 проходов);
- Полоса 40×60 мм → овал 23×28 мм (6 проходов);
- Овал 23×28 мм → сортовой прокат Ø 16 мм (4 прохода).

Температура конца прокатки была не менее 850 °С. Кроме того, прокат после каждого передела подвергали горячей зачистке для удаления поверхностных дефектов.

После прокатки прутки охлаждали на спокойном воздухе до цеховой температуры, а затем подвергали термической обработке по режиму высокого отпуска при температуре 620 °С с выдержкой 1 ч.

Аустенитизацию исследуемых сталей в интервале температур от 900 до 1050 °С проводили в лабораторной электрической печи LAC LH 30/13 с выдержкой 30 мин и последующим охлаждением на воздухе. Операции по отпуску, нагреву в межкритический интервал температур и отжигу проводили в температурном диапазоне от 440 до 760 °С в лабораторной электрической печи LAC PP 40/85, продолжительностью от 1 до 2 ч с охлаждением на воздухе.

Образцы для изучения структурно-фазового состояния, определения критических точек, а также механических свойств и коррозионных испытаний вырезали из центральной части обработанных прутков.

2.3 Методики исследований

Определение критических точек при нагреве и охлаждении проводили с помощью dilatометрического метода. Для этого использовали дифференциальный dilatометр Шевенара и многомодульный испытательный комплекс Gleeble 3800 с применением модуля RocketJaw, позволяющего проводить dilatометрические исследования. Измерения проводили на цилиндрических образцах размером $\text{Ø}4 \times 50$ мм, вырезанных из горячекатаных и отпущенных при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч прутков. Нагрев образцов исследуемых сталей в кварцевой измерительной ячейке дифференциального dilatометра до $920\text{ }^\circ\text{C}$ осуществляли с постоянной скоростью $200\text{ }^\circ\text{C/ч}$, выдержкой 15 мин и охлаждением на спокойном воздухе до комнатной ($20\text{ }^\circ\text{C}$) температуры.

Съемка dilatограмм на испытательном комплексе Gleeble 3800 имела следующие отличия:

- температура аустенитизации исследуемых сталей была равной $980\text{ }^\circ\text{C}$ ($1030\text{ }^\circ\text{C}$ для стали № 9);
- нагрев образцов проводили посредством пропускания электрического тока со скоростью нагрева $600\text{ }^\circ\text{C/ч}$;
- скорость охлаждения образцов составила $200\text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Также с использованием многомодульного испытательного комплекса Gleeble 3800 проведены испытания на горячую пластичность посредством одноосной осадки в интервале температур от 1050 до $1250\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $0,4\text{ c}^{-1}$. Максимальная степень деформации была ограничена величиной $\varepsilon=0,80$, вследствие последующего возникновения поверхностного трения на границе между цилиндрическим образцом размерами $\text{Ø}10 \times 15,0$ мм и бойком, что может искажать характеристику испытываемого металла.

Количество α - и γ -фаз определяли на предварительно электрополированных образцах с применением рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance с вертикальным гониометром геометрии Брегга-Брентано в излучении трубки с кобальтовым анодом. Съёмка производилась в диапазоне углов 2Θ от 47° до 127° с минимальным шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала 1 сек/шаг. Количество γ -фазы определяли с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, используя программно-аппаратный комплекс Bruker AXS «TOPAS».

Микроструктуру исследуемых сталей изучали с применением оптического инвертированного микроскопа Axio VertA1 MAT и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-IT500LV, оснащённого энергодисперсионным рентгеновским спектрометром XFlash 6I60 (ЭДС) и детектором дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD). Съёмку в обратно рассеянных электронах проводили не менее, чем на трех полях для каждого отдельного состояния. Поверхность образцов после механической шлифовки и полировки подвергали химическому травлению в реактивах Вилелла и Марбле.

Детальное исследование микроструктурных особенностей опытных сталей проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100Plus, оснащённого энергодисперсионным рентгеновским спектрометром XFlash 6TI60 (EDS). Фольги для исследования ПЭМ готовили из заготовок толщиной 0,5 мм с механическим утонением и электролитической полировкой до ≈ 100 нм при минус 22°C в растворе, содержащем 430 мл H_3PO_4 , 25 мл H_2SO_4 и 50 г CrO_3 .

Измерение твердости исследуемых сталей проводили по шкале Роквелла в соответствии с ГОСТ 9013-59 с помощью универсального твердомера NEMESIS 9000. При получении значений менее 20 HRC материал подвергали повторным измерениям по шкале Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75.

Определение механических свойств исследуемых сталей при статическом растяжении проводили на универсальной испытательной машине MTS Insight с использованием цилиндрических образцов диаметром рабочей части 6 мм в

соответствии с ГОСТ 1497-84. Измерение деформации и изменение длины проводили с помощью экстензометра. По результатам испытаний предел текучести определяли при полном удлинении под нагрузкой 0,65 % в соответствии с ГОСТ 31446-2017.

Испытание на статическое растяжение при повышенных температурах проводили в соответствии с ГОСТ 9651-84 и ГОСТ 1497-84 на образцах аналогичных вышеуказанным. Перемещение при растяжении измеряли по траверсе. Предел текучести определяли при остаточном удлинении 0,2 %. Скорость деформации при статическом растяжении установили $1,67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Испытание на ударный изгиб по ГОСТ 9454-78 проводили на маятниковом копре Zwick RKP-450 с использованием образцов с V-образным надрезом размером $55 \times 10 \times 10$ мм при температурах от 0 °С до минус 60 °С.

Исследуемые стали были подвергнуты коррозионным испытаниям с применением автоклавного комплекса «Cortest». Продольные плоские образцы размером $50 \times 10 \times 4$ мм испытывали на скорость равномерной коррозии по ГОСТ 9.908 в водном растворе, с различной степенью минерализации и концентрации NaCl, при температуре, варьирующейся от 40 до 150 °С. Продолжительность испытаний также варьировали от 168 до 720 ч. Парциальное давление CO₂ и общее давление в зависимости от предполагаемых условий эксплуатации меняли в интервале от 3,0 до 17,6 МПа. Скорость равномерной (сплошной) коррозии оценивали по потерям массы. Дополнительно проведены исследования в среде «влажного» газа в присутствии неорганических кислот. Образцы после очистки и взвешивания исследовали с помощью металлографических методов с целью определения стойкости к локальной коррозии.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТАЛЕЙ

3.1 Особенности фазовых превращений в двухфазных сталях

Возможности варьирования химического состава в коррозионно-стойких сталях мартенситного класса в значительной степени ограничены [24, 34]. Повышение содержания ферритообразующих элементов способствует появлению в микроструктуре δ -феррита и переходу к мартенсито-ферритному классу. Увеличение же общего содержания аустенитообразующих и ферритообразующих элементов приводит к стабилизации остаточного аустенита с переходом стали к аустенито-мартенситному классу.

Микроструктуру нержавеющей сталей в соответствии с химическим составом часто определяют с применением диаграммы Шеффлера [33, 34]. Легирующие элементы на ней разделены на аналоги хрома и никеля с постоянным коэффициентом и отражают склонность к образованию δ -феррита и температуру начала мартенситного превращения. Однако, некоторые элементы по своему влиянию на микроструктуру не могут быть отнесены к аналогам хрома и никеля, а потому не рассматриваются в диаграмме Шеффлера.

Диаграмма Потака-Сагалевиц учитывает суммарное влияние (с учетом знака) всех легирующих элементов с определенным коэффициентом на образование δ -феррита по оси абсцисс ($Cr_{\text{ЭКВ}}^{\Phi}$) и на температуру начала мартенситного превращения по оси ординат ($Cr_{\text{ЭКВ}}^M$) [34, 111]. При этом для углерода и азота коэффициент не постоянен и определяется согласно их содержанию. Хромовые эквиваленты феррито- и мартенситообразования рассчитываются по следующим формулам (масс. %):

$$Cr_{\text{ЭКВ}}^{\Phi} = Cr - 1,5Ni + 2Si - 0,75Mn - K_{\Phi}(C+N) + Mo + 4Al + 4Ti + 1,5V + 0,5W + 0,9Nb - 0,6Co - 0,5Cu \quad (3.1)$$

$$Cr_{\text{ЭКВ}}^M = 20 - [Cr + 1,5Ni + 0,7Si + 0,75Mn + K_M(C+N) + 0,6Mo + 1,5V + 1,1W + 0,2Co + 0,2Cu + 1,9Ti - 0,1Al] \quad (3.2)$$

При содержании в стали более 5 % никеля его доля для $Cr_{ЭКВ}^{\Phi}$ подсчитывается как $(2,5 + \% Ni)$. Положение стали с 13 % хрома и опытных двухфазных сталей с 15-17 % хрома (таблица 2.1) на диаграмме Потака-Сагалевиц приведено на рисунке 3.1.

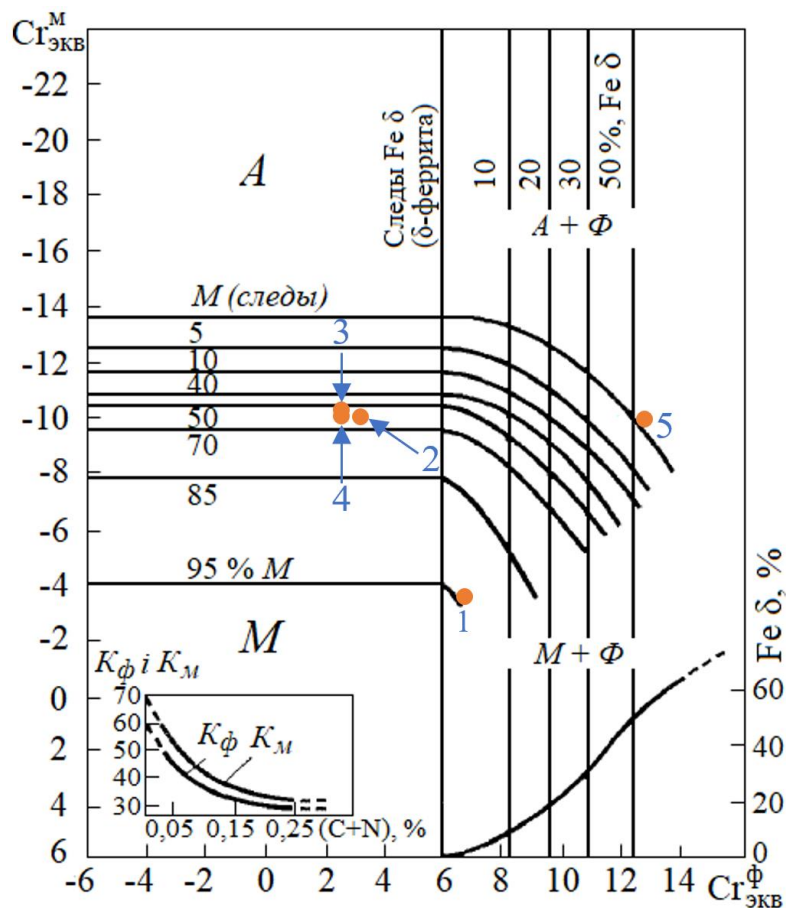


Рисунок 3.1 – Положение исследуемых нержавеющей сталей на структурной диаграмме Потака-Сагалевиц; А - аустенит, М - мартенсит, Φ - δ-феррит [34]

Согласно положению на диаграмме, исследуемые стали по структурному состоянию можно разделить на три класса:

- мартенситный (сталь с 13 % хрома);
- аустенито-мартенситный (стали с 15 % хрома);
- мартенсито-ферритный (сталь с 17 % хрома).

Изучение особенностей структурно-фазового состояния опытных двухфазных сталей провели с использованием термодинамических расчетов в «Thermo-Calc» и построением диаграмм фазового состава (рисунок 3.2) при условии термодинамического равновесия [112].

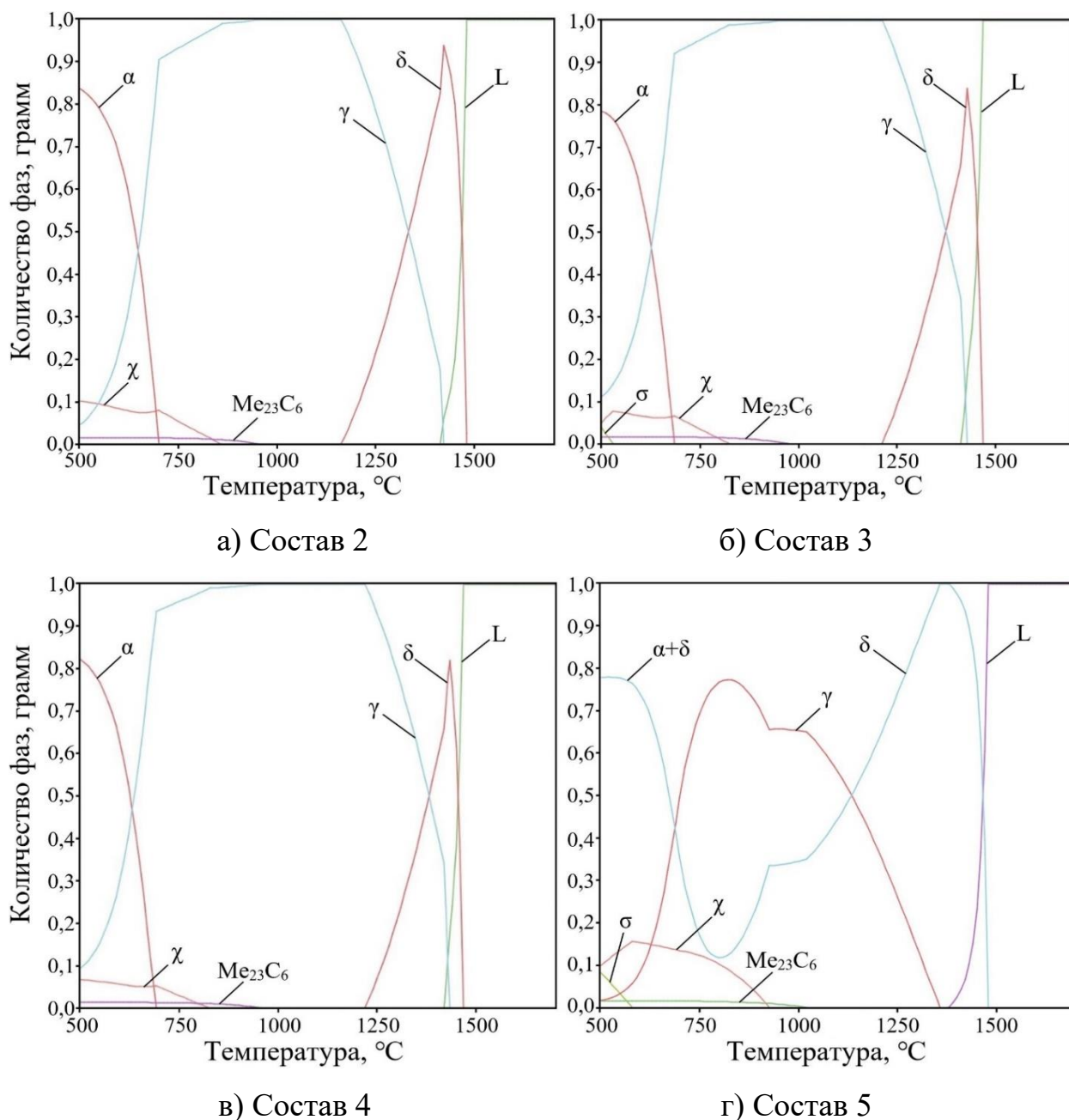


Рисунок 3.2 – Диаграммы фазового состава опытных сталей в условиях термодинамического равновесия

В зависимости от химического состава стали наблюдаются два вида кристаллизации:

- по перитектическому типу ($L + \delta\text{-феррит} \rightarrow \gamma$) с полным превращением δ -феррита в аустенит при охлаждении, который сохраняет стабильность в широком интервале температур (сталь составов 2-4, рисунок 3.2, а-в);

- кристаллизация с образованием δ -феррита, частично превращающегося в аустенит при последующем охлаждении (сталь состава 5, рисунок 3.2, г).

На основе термодинамических расчетов в таблице 3.1 также приведены температуры, характеризующие начало выделения вторичных фаз, к которым относятся специальные карбиды типа $Me_{23}C_6$ и интерметаллидные χ -фаза и σ -фаза, склонные к снижению пластичности и ударной вязкости [35].

Таблица 3.1 – Результаты расчетов фазового состава исследуемых сталей

Состав стали	$\delta_{\text{крист}}$, % ¹⁾	T_{δ} ²⁾	T_{γ} ³⁾	$T_{Me_{23}C_6}$ ⁴⁾	T_{χ} ⁵⁾	T_{σ} ⁶⁾	$T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ ⁷⁾
		°C					
2	94	1480	1160-700	955	860	–	700
3	84	1465	1215-685	970	825	530	685
4	82	1490	1220-690	955	830	–	690
5	100	от 1480	⁸⁾	1020	930	580	760

¹⁾ - количество δ -феррита в момент полного затвердевания стали;
²⁾ - температурный интервал начала выделения δ -феррита;
³⁾ - температурный интервал существования однофазной γ -области;
⁴⁾ - температуры начала выделения $Me_{23}C_6$;
⁵⁾ - температуры начала выделения χ -фазы;
⁶⁾ - температуры начала выделения σ -фазы;
⁷⁾ - температура начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения;
⁸⁾ - однофазная γ -область не достигается.

Представленные выше данные «Thermo-Calc», а именно температурный интервал существования однофазной γ -области позволяют определить предполагаемый фазовый состав опытных сталей в интервале температур горячей деформации (от 1050 до 1250 °C).

Наиболее благоприятными для операций прессования и прокатки представляются стали составов 3 и 4, имеющие самую высокую (1215-1220 °C) температуру существования однофазной аустенитной области.

Менее благоприятной является сталь состава 2, однофазная аустенитная область которой ограничена 1160 °C, а проведение горячей деформации при более высоких температурах сопряжено с образованием δ -феррита.

Наиболее сложной для горячей деформации является сталь состава 5 с 17 % хрома, для которой однофазная аустенитная область не достигается на всем интервале температур от 1050 до 1250 °С. Таким образом, проведение горячей деформации будет происходить в двухфазной области с повышенным содержанием δ -феррита.

Определение температур критических точек исследуемых сталей при нагреве со скоростью 200 °С/ч и охлаждении на спокойном воздухе (таблица 3.2) проводили посредством дифференциального dilatометра Шевенара.

Таблица 3.2 – Значения критических точек исследуемых сталей

Состав стали	Температура критических точек, °С		
	A _{C1}	A _{C3}	M _H
1	641	788	312
2	615	702	57
3	636	712	25
4	636	684	58
5	673	726	156

Характерным для опытных сталей является протекание $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в относительно низком (615-726 °С) температурном интервале, ограничивая, тем самым, выбор температуры отпуска в ходе окончательной термической обработки. Стали аустенито-мартенситного класса также отличаются низкой температурой M_H. Это может привести к неполному мартенситному превращению при закалочном охлаждении до комнатной (20 °С) температуры и сохранению в микроструктуре значительной доли остаточного аустенита.

3.2 Выбор режимов термической обработки мартенситной и двухфазных сталей, обеспечивающих требуемый комплекс механических свойств

3.2.1 Выбор рациональных температур нагрева под закалку и отпуска с учетом особенностей структурно-фазового состояния

При выборе режима окончательной термической обработки необходимо определить температуру нагрева под закалку. Для этого опытные стали подвергли нагреву в интервале температур от 900 до 1020 °С с шагом 30 °С с закалочным охлаждением на воздухе.

Определение твердости (рисунок 3.3) показало, что для сталей с 15 % хрома по мере повышения температуры нагрева под закалку наблюдается последовательное снижение твердости различной интенсивности. Если для стали составов 2 и 4 падение не превышает 8-10 HRC, то твердость стали состава 3 уменьшилась более чем в два раза, с 28 до 12 HRC, что было также подтверждено повторными измерениями по шкале Виккерса. Твердость стали с 17 % хрома в интервале закалочных температур от 900 до 990 °С практически не подвержена изменениям и незначительно снижается с 31 до 28 HRC при увеличении температуры нагрева от 990 до 1020 °С.

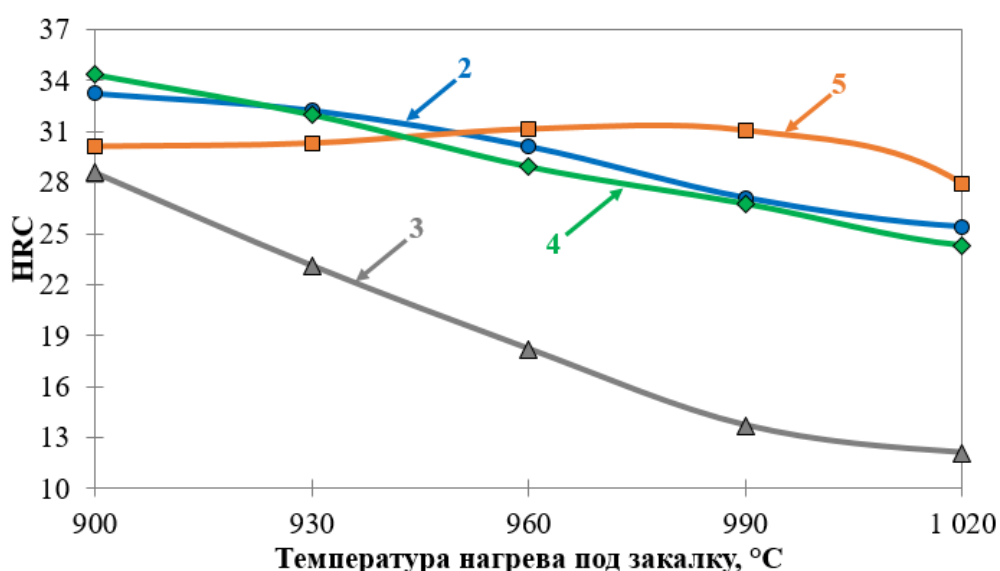


Рисунок 3.3 – Влияние температуры нагрева под закалку на твердость исследуемых сталей

Изучение особенностей влияния температуры нагрева под закалку на твердость опытных сталей проводили также с помощью рентгеноструктурного фазового анализа. Интенсивное уменьшение твердости сталей с 15 % хрома связано с изменением объемной доли остаточного аустенита (рисунок 3.4), последовательно возрастающей по мере увеличения температуры нагрева под закалку. Вследствие повышенного количества ферритообразующих элементов в стали с 17 % хрома доля остаточного аустенита составляет менее 2 %, что коррелирует со стабильными значениями твердости.

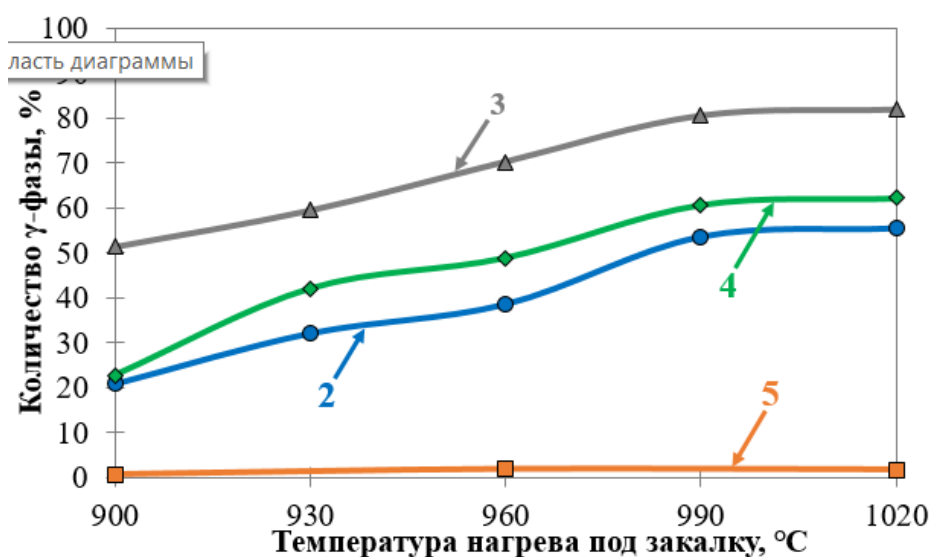
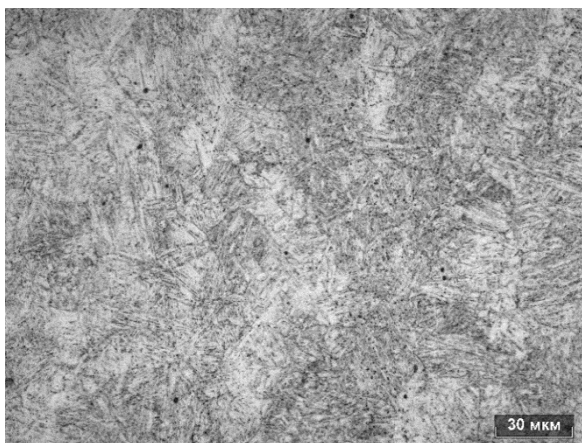


Рисунок 3.4 – Влияние температуры нагрева под закалку на содержание остаточного аустенита в исследуемых сталях

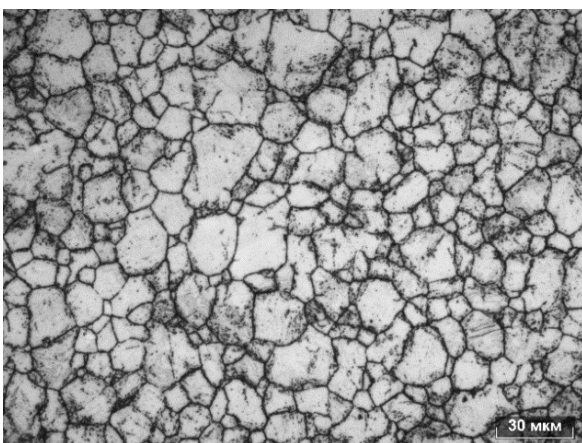
Результаты исследований микроструктуры опытных сталей в закаленном состоянии приведены на рисунках 3.5-3.6. Качественные изменения микроструктуры при увеличении температуры нагрева под закалку для сталей с 15 % хрома согласуются с данными фазового анализа.



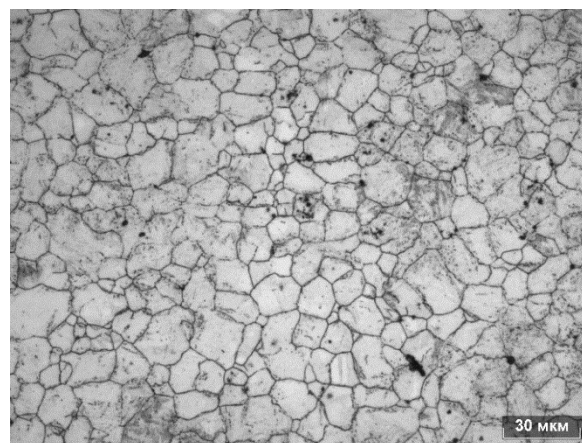
а) 960 °С, 39 % γ -фазы



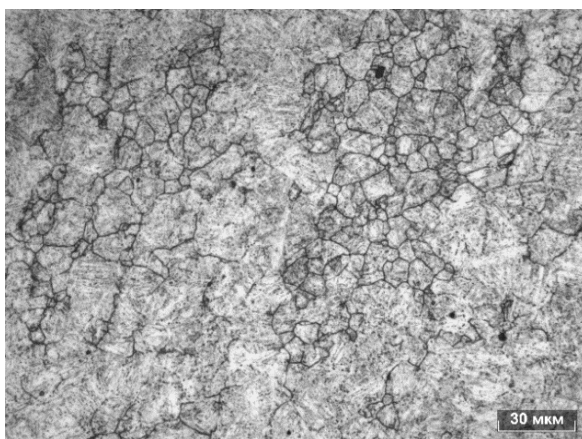
б) 1020 °С, 56 % γ -фазы



в) 960 °С, 70 % γ -фазы



г) 1020 °С, 82 % γ -фазы

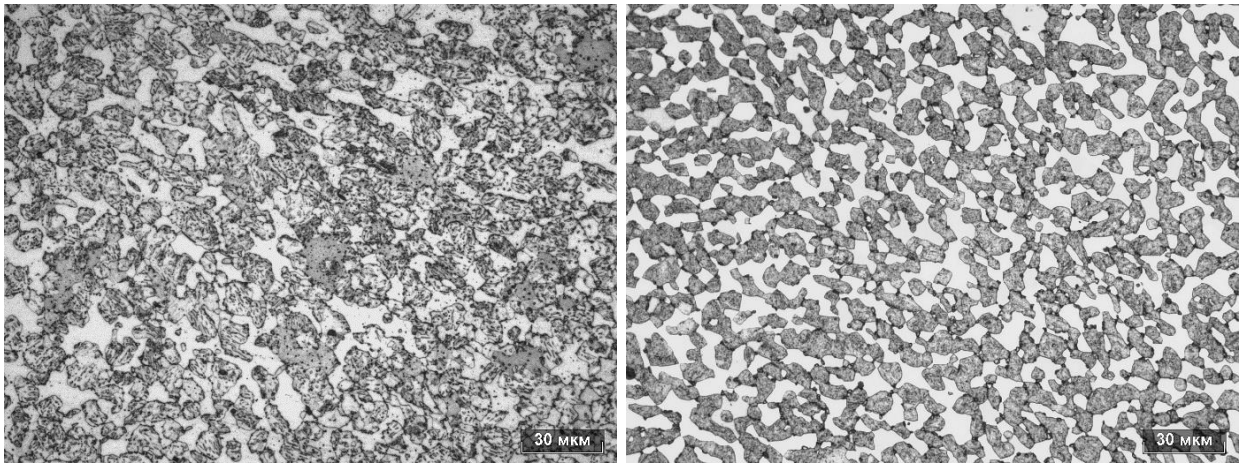


д) 960 °С, 49 % γ -фазы



е) 1020 °С, 62 % γ -фазы

Рисунок 3.5 – Микроструктура стали составов 2 (а, б), 3(в, г), 4 (д, е) после закалки на воздухе



а) 960 °С, 20% δ -феррита, 2 % γ -фазы б) 1020 °С, 30% δ -феррита, 2% γ -фазы

Рисунок 3.6 – Микроструктура стали состава 5 после закалки на воздухе

Сталь состава 2 после закалки имеет преимущественно пакетную микроструктуру речного мартенсита с участками остаточного аустенита. Картина существенно меняется при переходе к стали состава 3 дополнительно легированной медью. Преобладающей фазовой составляющей является уже аустенит, а микроструктура более характерна для сталей аустенитного класса с четкими границами зерен. Микроструктура стали состава 4 имеет сходство с обеими предыдущими, что выражается в преимущественно пакетной структуре речного мартенсита (сталь состава 2), но с выраженными границами бывшего аустенитного зерна (сталь состава 3). Иной вид микроструктуры наблюдается для стали с 17 % хрома и представляет собой смесь зерен речного мартенсита и квазиполигонального δ -феррита, доля которого возрастает с увеличением температуры нагрева под закалку.

Таким образом, фазовый состав опытных сталей является весьма чувствительным к изменению температуры нагрева под закалку и содержания легирующих элементов (Cr, Ni, Mo, W, Cu).

Нагрев опытных сталей под закалку для последующего отпуска проводили от температуры 960 °С, с целью растворения подавляющего объема карбидов и снижения доли остаточного аустенита и δ -феррита. Закалку на воздухе мартенситной стали с 13 % хрома проводили от температуры 980 °С.

Температуру отпуска исследуемых сталей продолжительностью 1,5 ч варьировали в интервале от 500 до 680 °С с шагом 30 °С, за исключением мартенситной стали с 13 % хрома, верхнюю температуру которой ограничили 620 °С. Влияние температуры отпуска на твердость по результатам измерений приведено на рисунке 3.7.

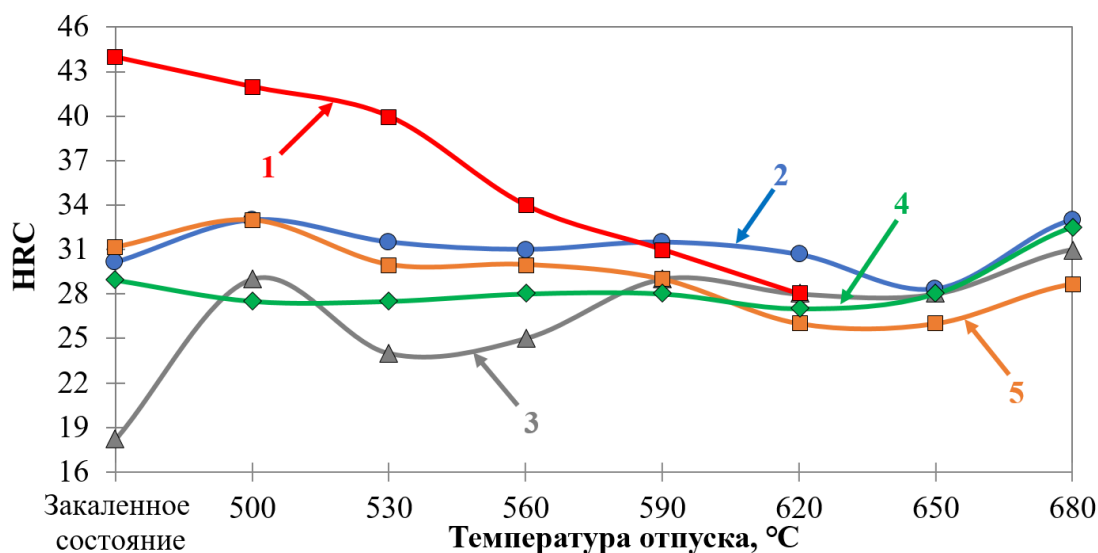


Рисунок 3.7 – Влияние температуры отпуска на твердость исследуемых сталей с 13-17 % хрома

Отпуск при 500 °С приводит к увеличению твердости аустенито-мартенситных сталей, в особенности для стали состава 3, что может быть обусловлено дополнительным мартенситным превращением остаточного аустенита, а также дисперсионным упрочнением за счет выделения частиц меди. Последующее увеличение температуры отпуска приводит к перестариванию меди, о чем свидетельствует снижение твердости стали состава 3, а повторный рост после отпуска при 590 °С вызван частичным $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращением. Последующие изменения твердости опытных сталей связаны с распадом мартенсита и коагуляцией частиц карбидной фазы. Повышение твердости после отпуска при 680 °С указывает на образование «свежего» мартенсита при охлаждении.

Температуру отпуска исследуемых сталей для испытания на статическое растяжение ограничили в диапазоне от 530 до 590 °С с целью обеспечения наилучшего сочетания прочности, пластичности и ударной вязкости.

3.2.2 Влияние фазового состава и микроструктуры на механические свойства мартенситной и двухфазных сталей

Испытания исследуемых сталей, результаты которых приведены в таблице 3.3, выявили значительные отличия в последовательности изменения механических свойств, в особенности прочностных.

Таблица 3.3 – Влияние температуры отпуска на механические свойства исследуемых сталей

Состав стали	Температура отпуска, °С	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
Мартенситная сталь с 13 % Cr				
1	530	1194±24	1060±10	15,5±0,5
	560	1010±42	940±16	18±1
	590	955±2	842±9	19,5±0,5
Аустенито-мартенситные стали с 15 % Cr				
2	530	1142±6	628±31	20
	560	1120	768±11	20
	590	1084±6	822±11	20,5±0,5
3	530	1071±14	353±26	23,5±0,5
	560	1047±1	667±16	23
	590	1029±5	686±37	22±1
4	530	1052±3	572±29	21,5±0,5
	560	1058±5	714±6	21,5±0,5
	590	1039±17	770±32	18,5±0,5
Мартенсито-ферритная сталь с 17 % Cr				
5	530	989±10	946±10	22
	560	962±9	909±9	21±1
	590	922±5	843±2	22

Увеличение температуры отпуска для мартенситной стали с 13 % хрома приводит к постепенному разупрочнению и повышению пластичности, что коррелирует с характером изменения твердости и согласуется с изменением

механических свойств высокопрочных низкоуглеродистых сталей мартенситного класса [32-34, 68, 80, 83, 85, 88, 97].

Аустенито-мартенситные стали отличаются высоким и стабильным пределом прочности, составляющим не менее 1020 МПа, но имеют низкий предел текучести, не превышающий 835 МПа, на всем диапазоне температур отпуска. Главным образом это обусловлено сохранением в микроструктуре значительного объема остаточного аустенита. Однако высокий предел прочности указывает на метастабильную природу аустенита, претерпевающего частичное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение в ходе пластической деформации [34, 97, 113-119]. Это также подтверждает рост предела текучести с увеличением температуры отпуска.

Изменение прочностных свойств стали мартенситно-ферритного класса с повышением температуры отпуска имеет схожую с мартенситной сталью последовательность, однако присутствие в микроструктуре δ -феррита не позволяет обеспечить предел прочности выше 1000 МПа. Вместе с этим δ -феррит способствует увеличению пластичности на всем интервале температур отпуска, о чем свидетельствует практически неизменное относительное удлинение [33, 34, 120]. Согласно полученным данным в таблице 3.4 указаны температуры отпуска, обеспечивающие требуемый комплекс свойств.

Таблица 3.4 – Влияние температуры отпуска ($^{\circ}\text{C}$) на достижение требуемых прочностных свойств

Состав стали	σ_B	σ_T	σ_B	σ_T
	более 931	от 862 до 1034	более 1000	от 930 до 1137
	МПа			
1	530, 560, 590	560	530, 560	530, 560
2	530, 560, 590	-	530, 560, 590	-
3	530, 560, 590	-	530, 560, 590	-
4	530, 560, 590	-	530, 560, 590	-
5	530, 560	530, 560	-	530

Наиболее рациональной для мартенситной стали с 13 % хрома является температура отпуска 560 °С, обеспечивающая требуемый комплекс свойств.

Среди двухфазных сталей высокий комплекс прочностных и пластических свойств был частично достигнут лишь для мартенсито-ферритной стали с 17 % хрома. Аустенито-мартенситные стали, несмотря на высокий предел прочности и относительное удлинение, имеют неудовлетворительный предел текучести.

Исследование микроструктуры мартенсито-ферритной стали посредством СЭМ и энергодисперсионного спектрометра показало, что отпуск при 530 °С приводит к выделению карбидов по межфазным границам δ -феррита и мартенсита (рисунок 3.8). Повышенная концентрация хрома, молибдена и вольфрама позволяет отнести карбиды к типу $Me_{23}C_6$ [32, 121].

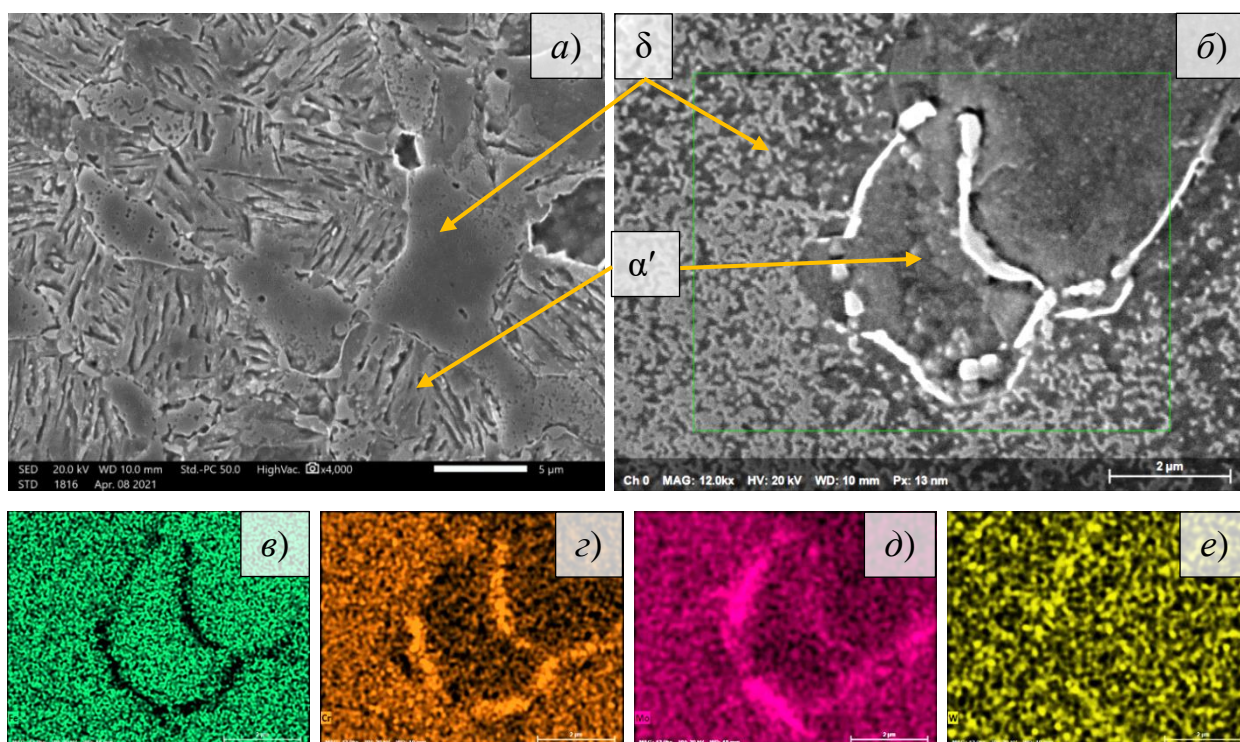


Рисунок 3.8 – Микроструктура (а, б) и карта распределения Fe (в), Cr (г), Mo (д), W (е) в мартенсито-ферритной стали после отпуска при 530 °С; δ - δ -феррит, α' - мартенсит отпуска

Опираясь на полученные механические свойства, мартенситную и мартенсито-ферритную стали подвергли испытанию на ударный изгиб при минус 40 °С (рисунок 3.9).

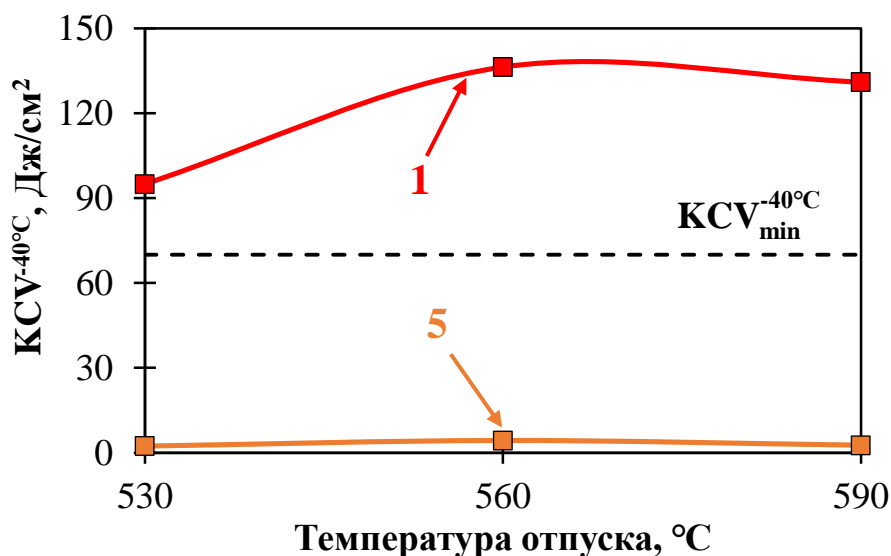


Рисунок 3.9 – Влияние температуры отпуска на ударную вязкость сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов

Повышение температуры отпуска, в соответствии с изменением прочностных и пластических свойств, способствует росту ударной вязкости мартенситной стали. Присутствие значительного количества δ -феррита в микроструктуре стали с 17 % хрома приводит к практически полному охрупчиванию материала, о чем свидетельствует ударная вязкость, не превышающая 5 Дж/см² [22, 116].

Таким образом, высокопрочная мартенситно-ферритная сталь с 17 % хрома не может быть рекомендована в качестве оптимального химического состава для освоения производства нового вида продукции.

Следующей задачей был выбор рационального режима термообработки, обеспечивающий дестабилизацию остаточного аустенита и повышение предела текучести до требуемых значений.

Исследование фазового состава стали с 15 % хрома показало, что повышение температуры отпуска от 530 до 590 °C уменьшает количество аустенита, что соотносится с увеличением предела текучести (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние температуры отпуска на фазовый состав и предел текучести стали состава 2

Объемная доля остаточного	530 °С	560 °С	590 °С
аустенита, %	36,1	30,6	29,8
σ_T , МПа	628±31	768±11	822±11

С целью более эффективной дестабилизации остаточного аустенита температуру с 590 °С увеличили до 680 °С, что соответствует верхней части межкритического интервала. Определение механических свойств и результаты дифрактографии (таблица 3.6) показали, что отжиг в верхней части МКИ позволяет уменьшить количество остаточного аустенита от 38,6 до 25,4 %, однако приводит к падению пластичности и не обеспечивает предел текучести.

Таблица 3.6 – Влияние отжига в МКИ при 680 °С на фазовый состав и механические свойства стали состава 2

Объемная доля остаточного аустенита, %	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
25,4	1073±2	833±8	15±1

Исследование микроструктуры аустенито-мартенситной стали после отпуска при 560 °С с помощью оптической микроскопии выявило смесь мартенсита и остаточного аустенита (рисунок 3.10, а). Более детальное изучение посредством СЭМ и ЭДС показало присутствие карбидов на основе хрома и молибдена, предположительно типа $Me_{23}C_6$ (рисунок 3.10, б-д). Карбиды расположены преимущественно по границам бывшего аустенитного зерна и пакетов мартенсита, а их размер варьируется от 0,5 до 1,5 мкм.

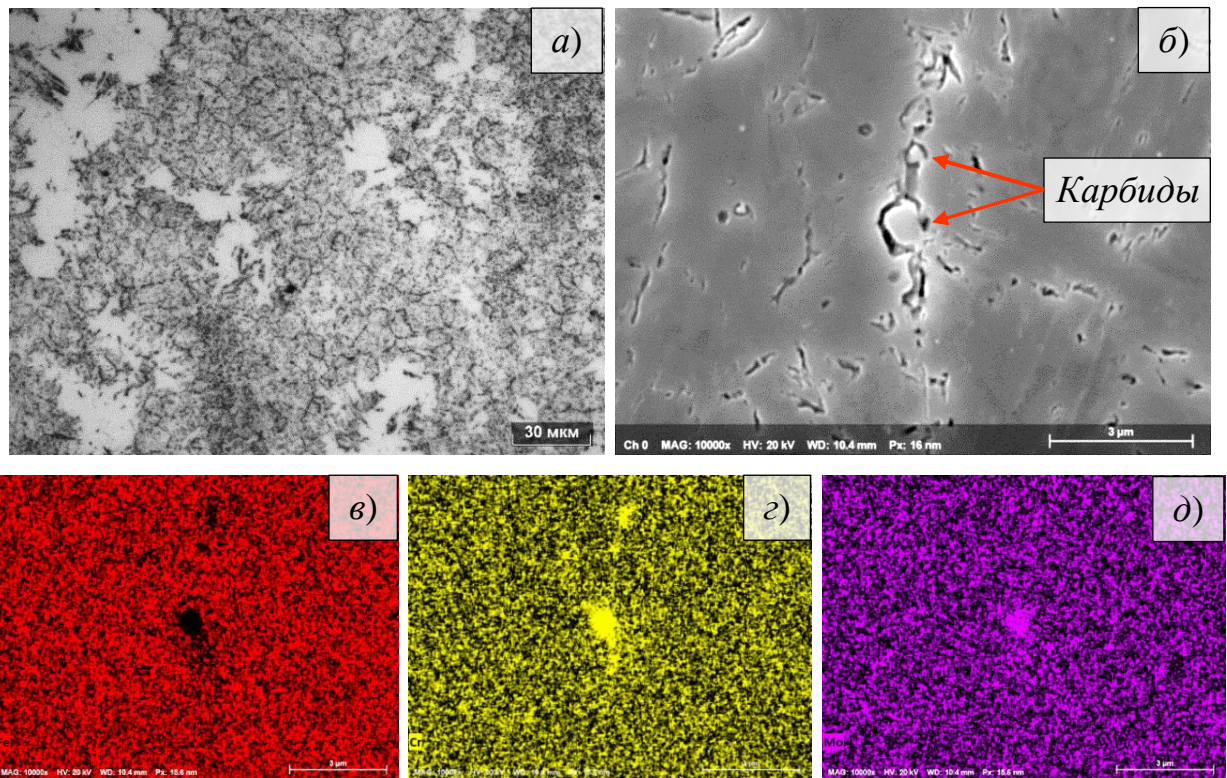


Рисунок 3.10 – Микроструктура (а, б) и карта распределения Fe (в), Cr (г), Mo (д) в стали состава 2 после отпуска при 560 °С

Отжиг при 680 °С с последующим охлаждением на воздухе способствует образованию «свежего» мартенсита (рисунок 3.10, а), имеющего, как и в закаленном состоянии, высокий уровень внутренних напряжений, на что указывает падение пластичности (таблица 3.6) [33, 122]. Помимо смеси «свежего» мартенсита и остаточного аустенита в микроструктуре также присутствуют карбиды (рисунок 3.11), расположенные между мартенситных реек и по границам бывшего аустенитного зерна. Состав карбидов совпадает с отпущенным состоянием.

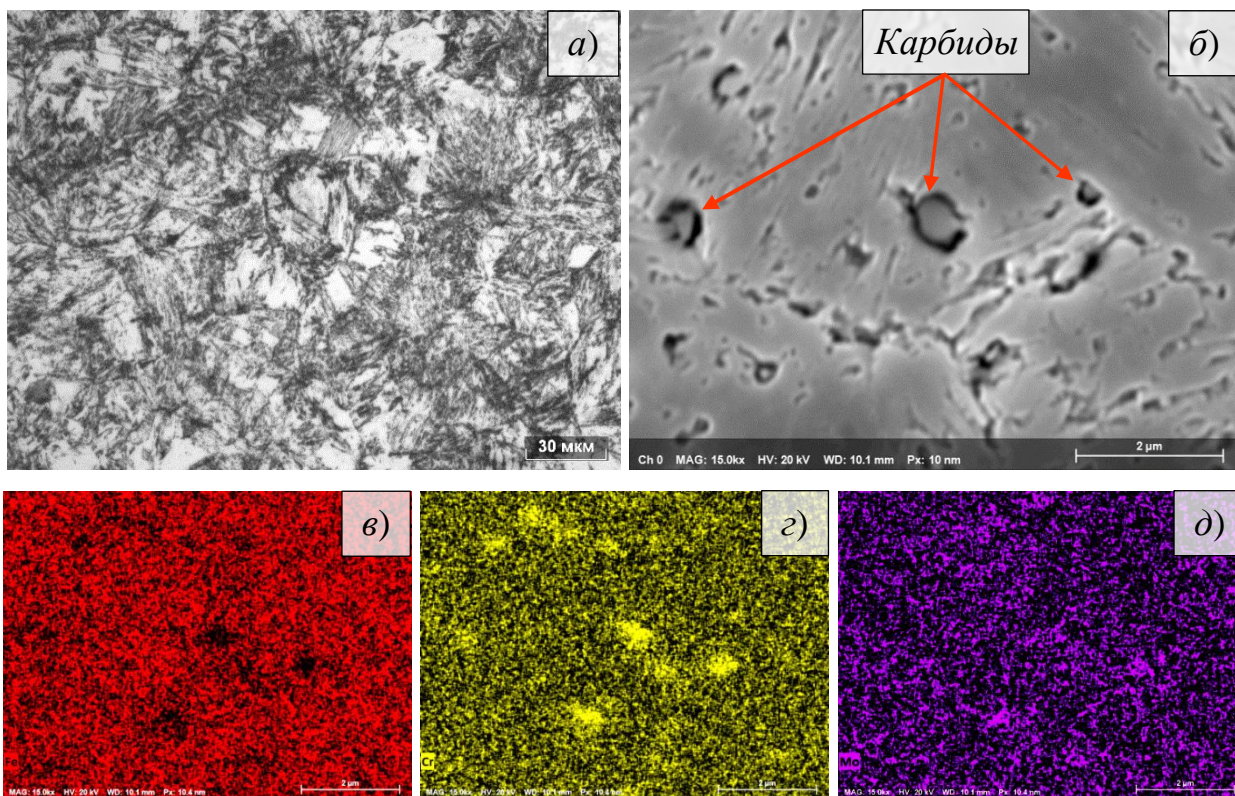


Рисунок 3.11 – Микроструктура (а, б) и карта распределения Fe (в), Cr (г), Mo (д), в стали состава 2 после отжига при 680 °С

Таким образом, термическая обработка аустенито-мартенситных сталей с содержанием хрома 15 % по режиму закалка + отпуск/отжиг в МКИ не обеспечивает требуемый предел текучести, вследствие сохранения в микроструктуре более 25 % метастабильного остаточного аустенита.

3.3 Особенности многоступенчатой термической обработки сталей аустенито-мартенситного класса

Опираясь на ранее проведенные исследования по эффективному снижению стабильности остаточного аустенита [33, 34], стали аустенито-мартенситного класса подвергли многоступенчатой термообработке (рисунок 3.12).

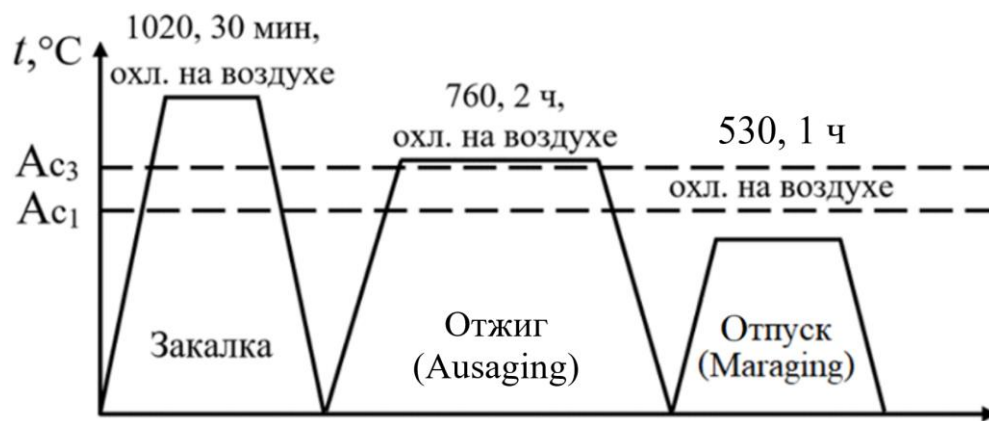


Рисунок 3.12 – Режим термообработки для аустенито-мартенситных сталей

Увеличение температуры нагрева под закалку с 960 до 1020 °C направлено на гомогенизацию состава в зернограничных областях и получение пересыщенного легирующими элементами аустенита. Отжиг или старение аустенита (ausaging) при 760 °C с выдержкой 2 ч обеспечивает выделение карбидов из пересыщенного остаточного аустенита. Это приводит к обеднению γ -твердого раствора по углероду и карбидообразующим элементам и повышает температуру начала мартенситного превращения. Отпуск или старение мартенсита (maraging) способствует распаду «свежего мартенсита», устраняет напряжения, сохраняющиеся после закалки и отжига, и обеспечить требуемый комплекс механических свойств.

Исследование влияния многоступенчатой термической обработки на твердость показало значительное увеличение на 7-8 HRC для стали составов 2 и 4 после отжига при 760 °C (рисунок 3.13). Сталь состава 3, имеющая в закаленном состоянии преимущественно аустенитную микроструктуру, отличается крайне низкими значениями твердости (рисунок 3.4), что указывает на высокое содержание остаточного аустенита.

Однако, если с увеличением температуры отпуска от 530 до 590 °C твердость стали составов 2 и 4 снижается, что обусловлено распадом «свежего» мартенсита, то для стали состава 3 характерна обратная последовательность, предположительно связанная с уменьшением стабильности остаточного аустенита по мере приближения температуры отпуска к точке A_{C1} .

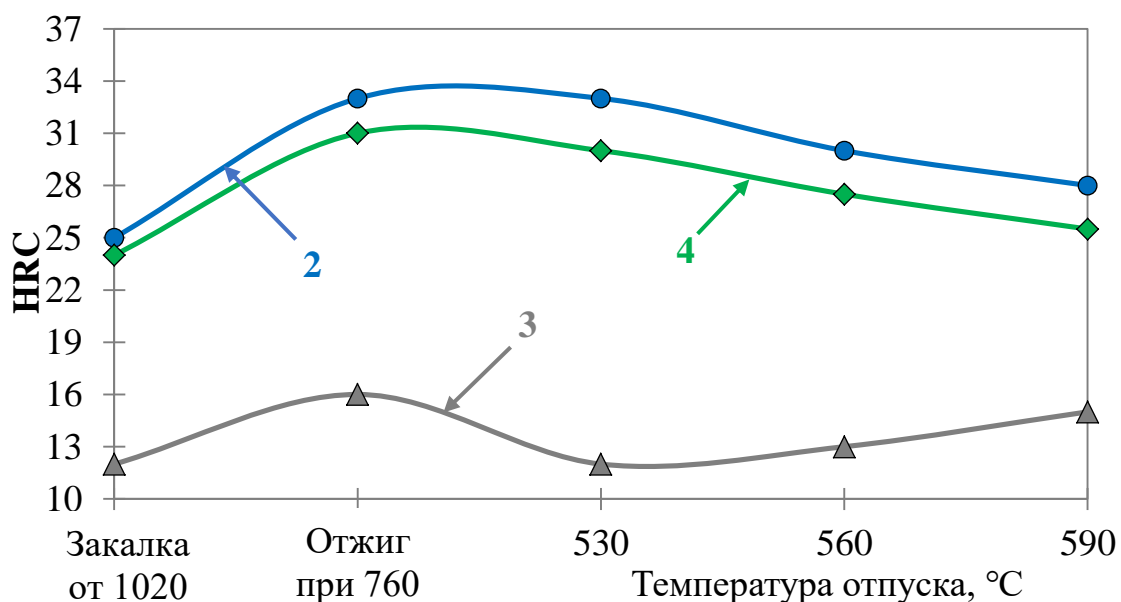


Рисунок 3.13 – Влияние многоступенчатой термообработки на твердость аустенито-мартенситных сталей

Определение механических свойств подтверждает последовательность изменения твердости аустенито-мартенситных сталей (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Влияние многоступенчатой термообработки на механические свойства аустенито-мартенситных сталей

Состав стали	Режим многоступенчатой термообработки, °C	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
2	Отжиг при 760 (2 ч)	1131±12	773±9	15,5±0,5
	Отпуск при 530 (1 ч)	1072±3	967±7	20±1
3	Отжиг при 760 (2 ч)	1072±11	368±8	33±2
	Отпуск при 530 (1 ч)	1018±5	379±14	30±1
4	Отжиг при 760 (2 ч)	1091±3	697±6	17,5±0,5
	Отпуск при 530 (1 ч)	1017±1	858±9	21

Наиболее положительное влияние многоступенчатая термообработка оказала на комплекс свойств стали состава 2, повысив предел текучести до 965 МПа, при сохранении относительного удлинения не менее 20 %. Для стали состава 3 многоступенчатая термообработка не обеспечила требуемого

увеличения предела текучести, не превышающего 400 МПа, однако привела к росту относительного удлинения до 30 %. Изменение механических свойств стали состава 4 носит схожий характер со сталью № 2, однако предел текучести соответствует нижней границе требуемых значений (862 МПа).

Исследование влияния многоступенчатой термообработки на фазовый состав опытных сталей (рисунок 3.14-16) показало, что сталь состава 2 претерпевает практически полное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение, на что указывает уменьшение количества остаточного аустенита от 55 % до 10,7 %. Сталь состава 3, напротив, отличается высокой устойчивостью остаточного аустенита, доля которого незначительно снижается от 82 % до 72 %.

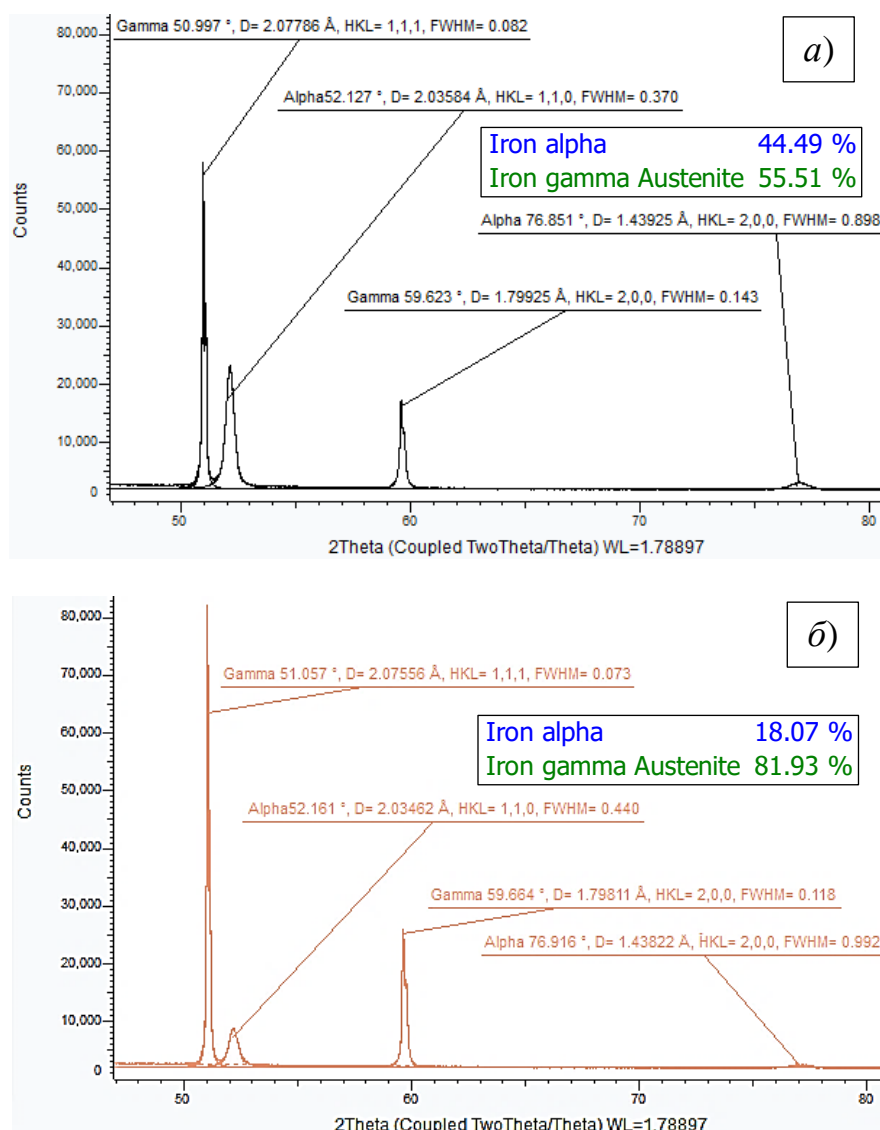


Рисунок 3.14 – Диффрактограммы стали составов 2 (а) и 3 (б) в состоянии закалки от 1020 °С

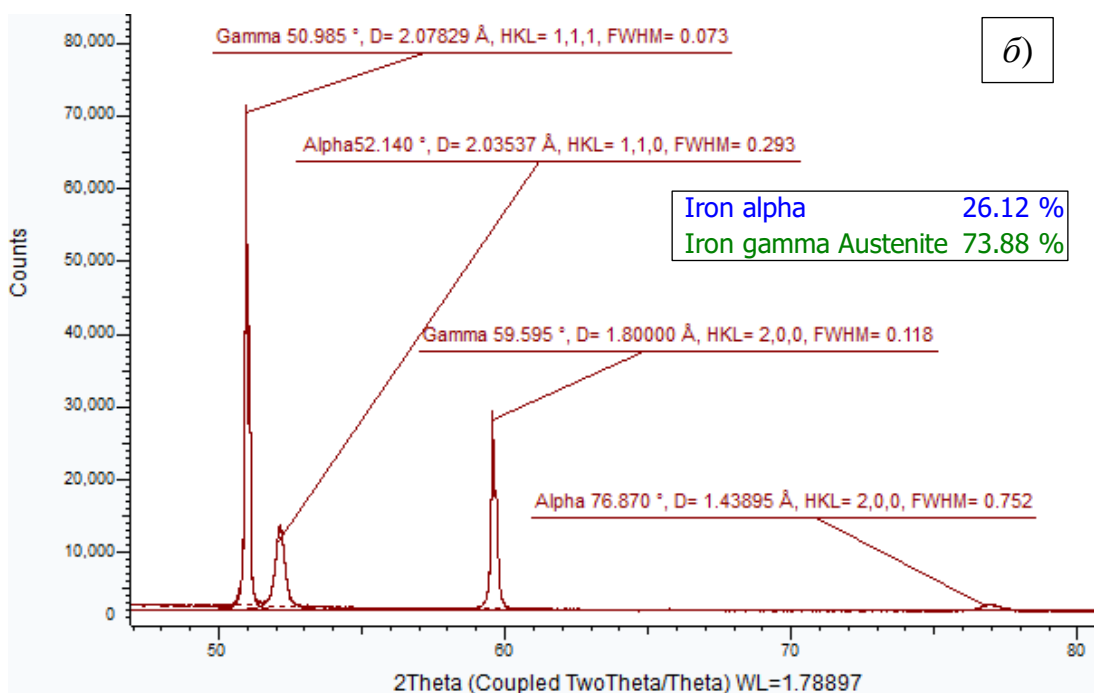
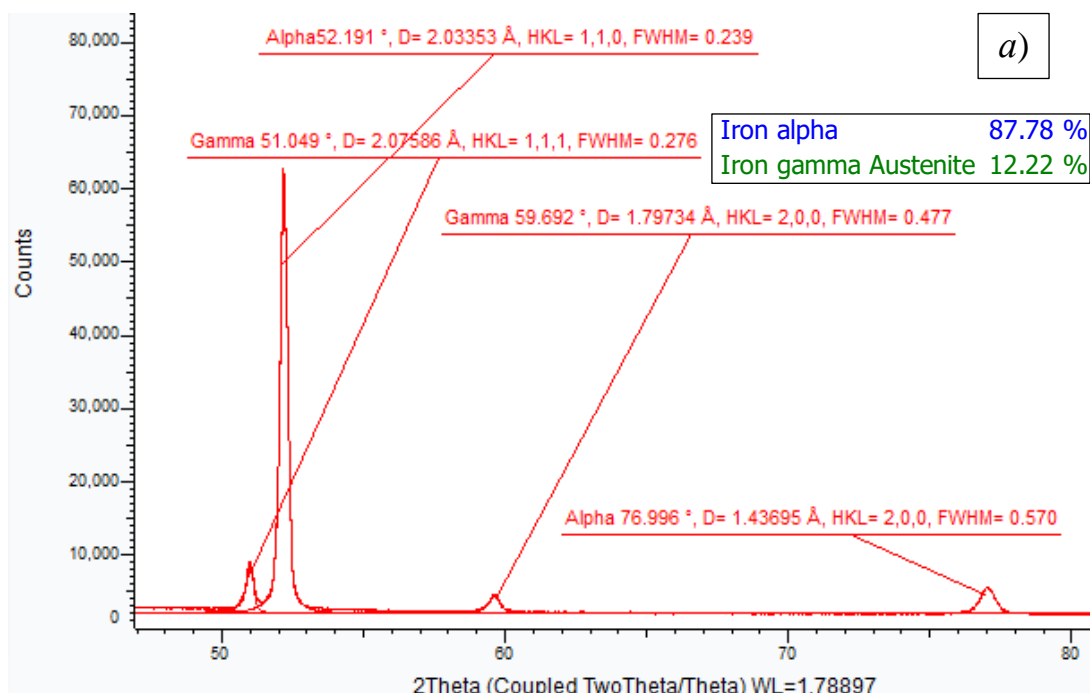


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы стали составов 2 (а) и 3 (б) в состоянии закалки от 1020 °С и отжига при 760 °С

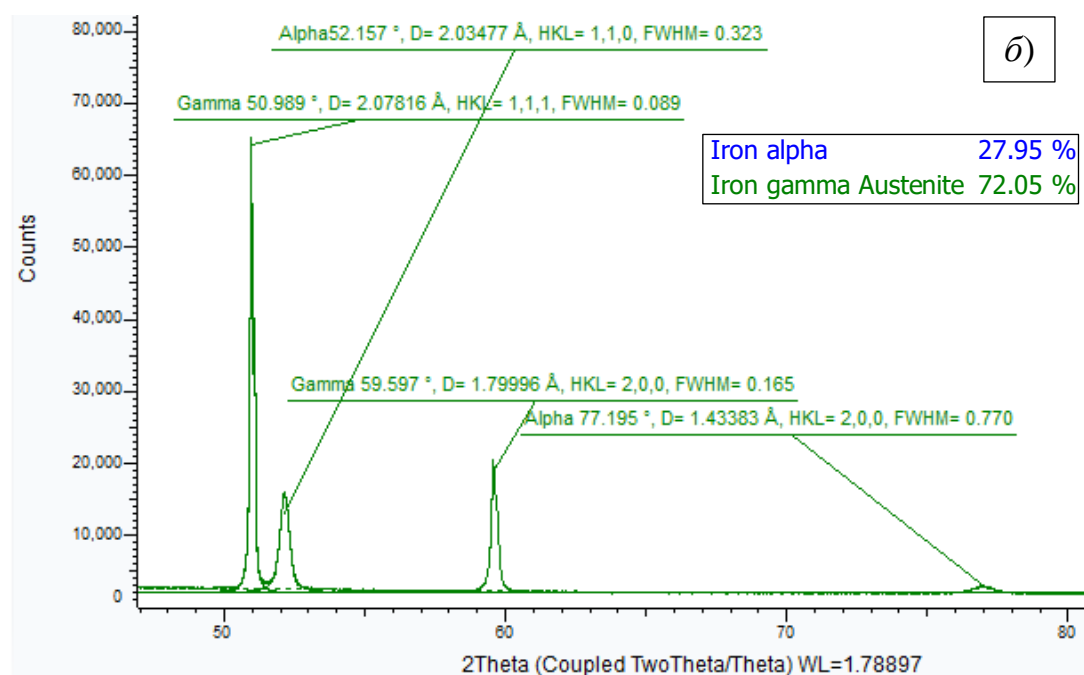
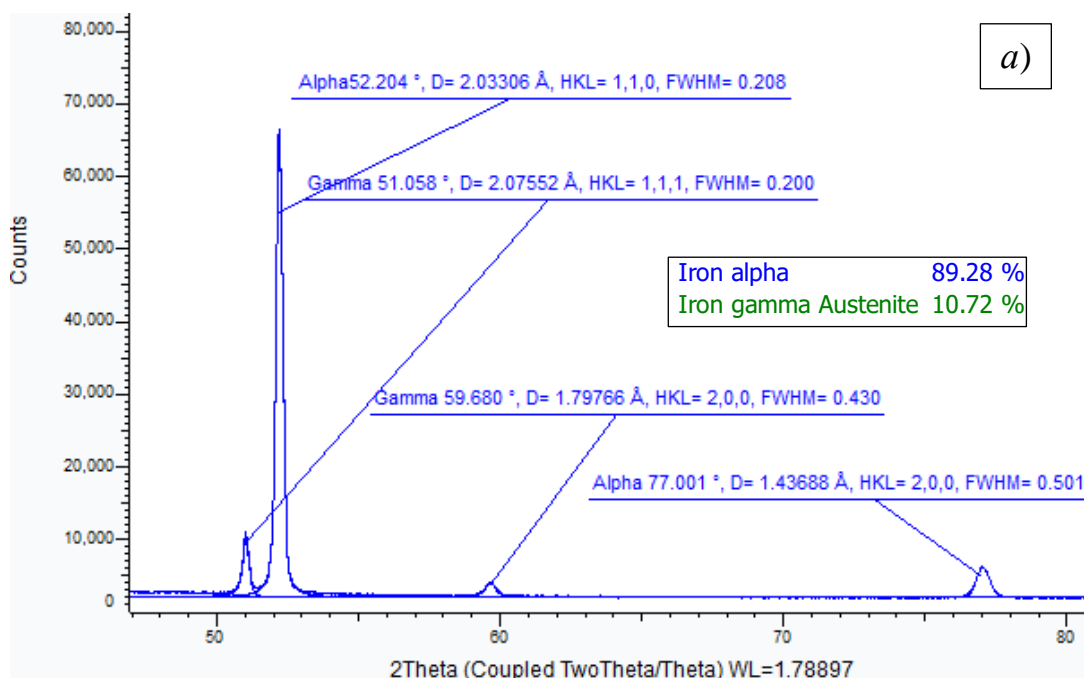
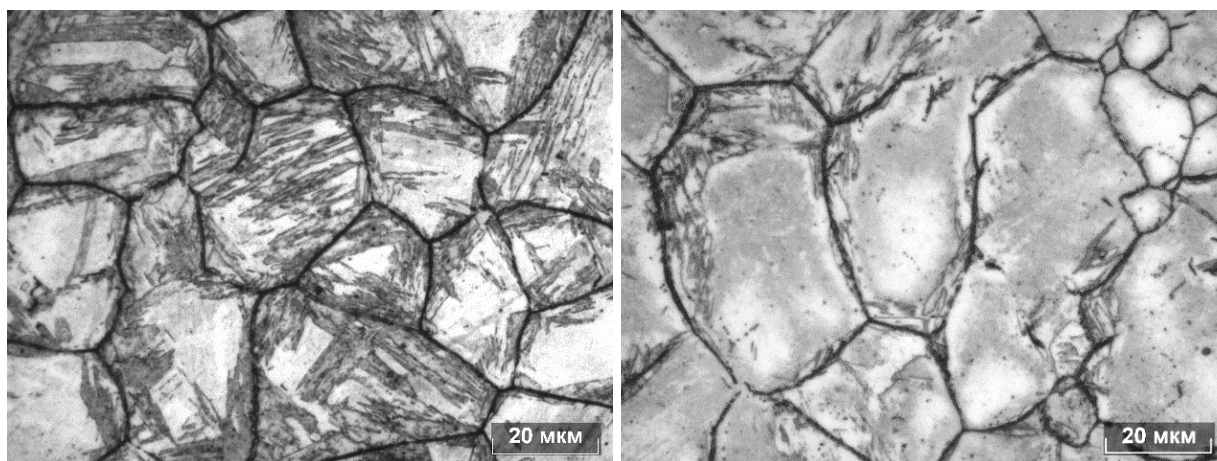


Рисунок 3.16 – Диффрактограммы стали составов 2 (а) и 3 (б) в состоянии заключительного отпуска при 530 °С

Микроструктура стали составов 2 и 3 после отжига при 760 °С, приведенная на рисунке (рисунок 3.17), отражает результаты фазового анализа. Микроструктура стали состава 2 состоит преимущественно из пакетов «свежего» мартенсита. Сталь состава 3 имеет микроструктуру в виде аустенитных зерен с малой долей мартенситных реек, расположенных вдоль границ.



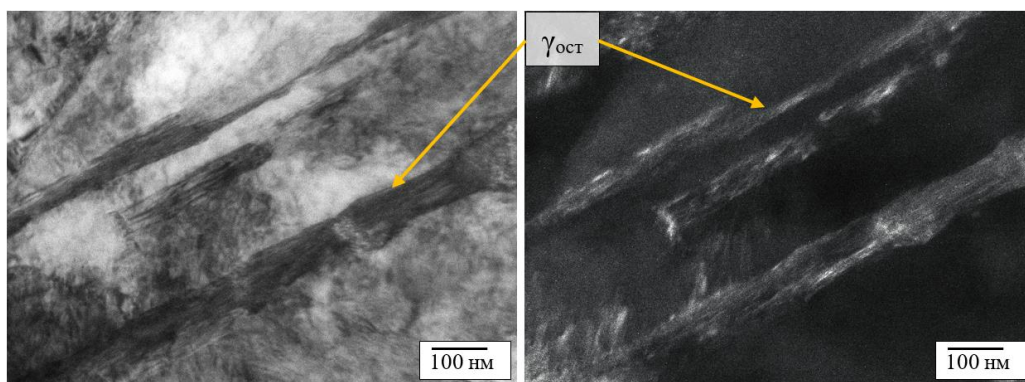
а)

б)

Рисунок 3.17 – Микроструктура сталей № 2 (а) и № 3 (б) после закалки от 1020 °С и отжига при 760 °С

Таким образом, среди аустенито-мартенситных сталей с содержанием хрома 15 % наибольшего упрочняющего эффекта после многоступенчатой термической обработки удалось достичь для стали состава 2, механические свойства которой соответствуют необходимым требованиям. Исследование структурно-фазового состояния стали состава 3 указывает на избыточное легирование аустенитообразующими элементами, что привело к чрезмерной стабилизации аустенита и не позволило достичь требуемого предела текучести. Частичное замещение молибдена вольфрамом, согласно диаграмме Потака-Сагалевиц в большей степени способствующего образованию мартенсита, позволило повысить предел текучести, который, однако, соответствует только нижней границе требуемых значений.

Исследование микроструктурных особенностей и фазовых превращений, обеспечивающих высокий комплекс механических свойств стали состава 2, проводили с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции обратного рассеяния электронов. Микроструктура аустенито-мартенситной стали в закаленном состоянии помимо мартенсита включает значительное количество остаточного аустенита, присутствующего между рейками (рисунок 3.18).

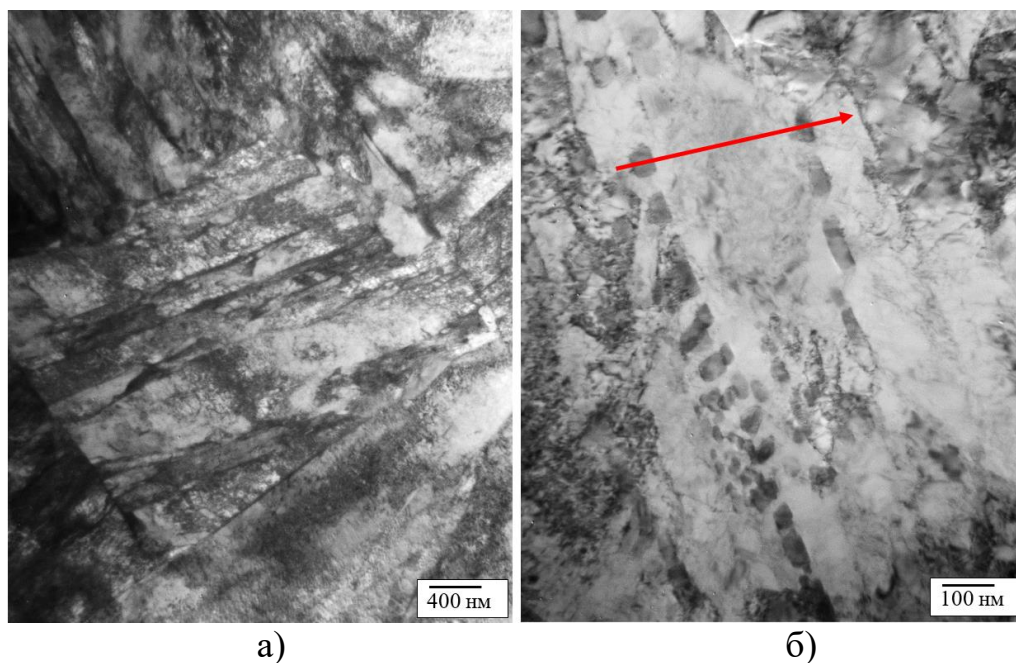


а)

б)

Рисунок 3.18 – Микроструктура стали состава 2 после закалки от 1020 °С:
 а), в) - светлопольное изображение; б), г) - темнопольное изображение в рефлексе
 $(200)_\gamma$

Микроструктура аустенито-мартенситной стали после отжига при 760 °С представляет собой пакеты «свежего» мартенсита (рисунок 3.19, а). Также по границам пакетов и реек «свежего» мартенсита наблюдается большое количество частиц вторичной фазы (рисунок 3.19, б). Они отличаются повышенной концентрацией хрома и молибдена и низким содержанием железа и никеля, что позволяет отнести их к специальным карбидам типа $Me_{23}C_6$ (рисунок 3.20).



а)

б)

Рисунок 3.19 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карбидов (б) в
 стали состава 2 после отжига при 760 °С

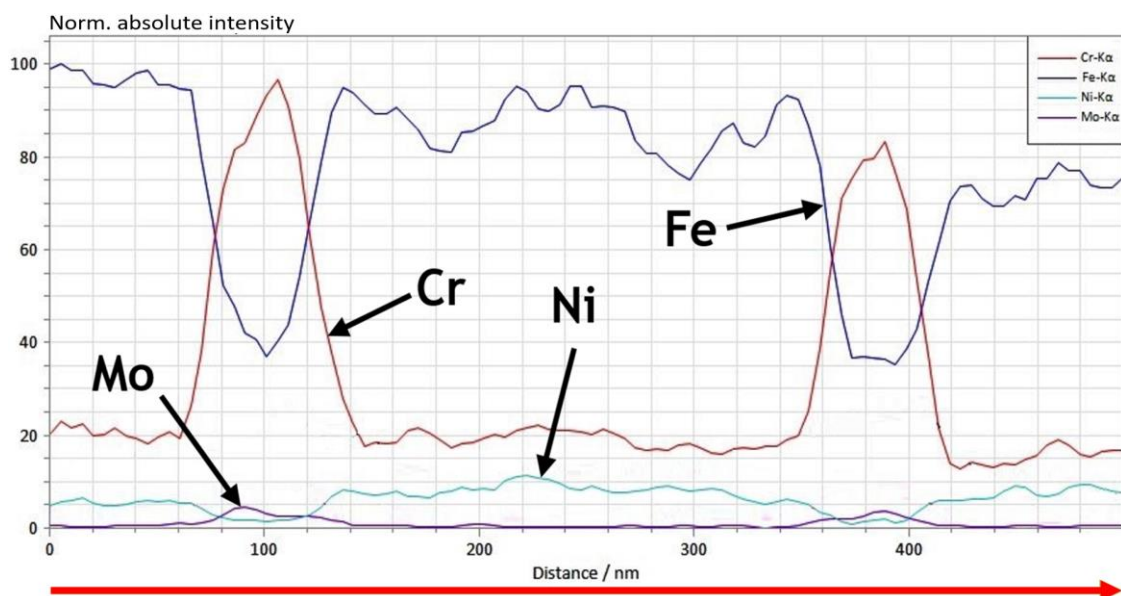
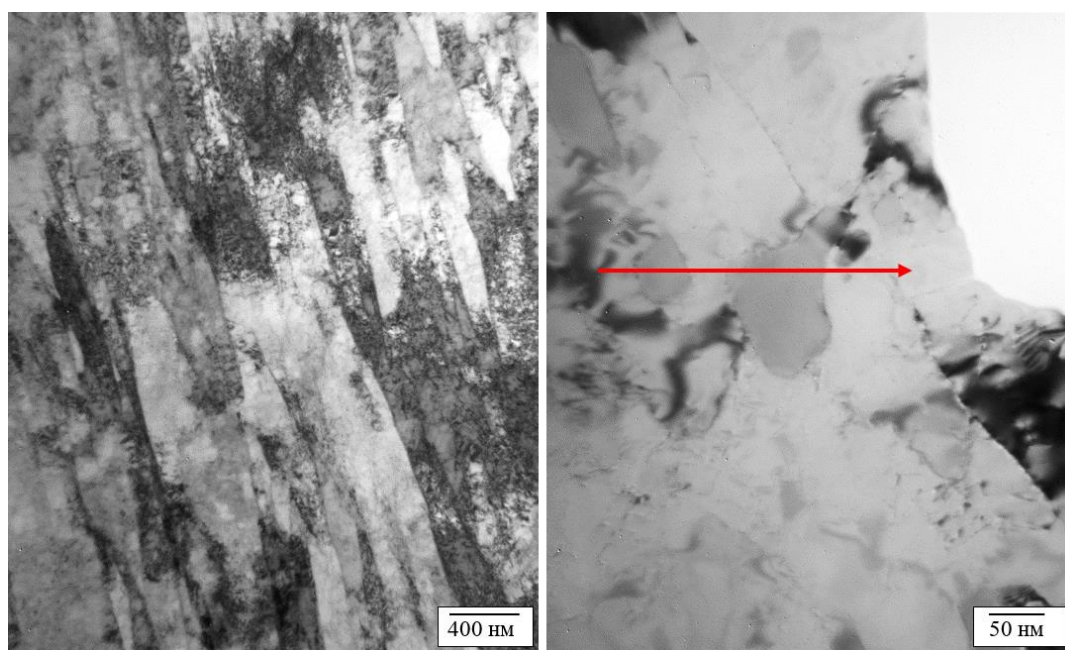


Рисунок 3.20 – Состав карбидов на участке микроструктуры (рисунок 3.19) в стали состава 2 после отжига при 760 °С

Микроструктура стали после отпуска при 530 °С состоит из отпущенного «свежего» мартенсита (рисунок 3.21, а) и карбидов типа $Me_{23}C_6$ (рисунок 3.21, б), размер которых варьируется от ~20 до 150 нм.



а)

б)

Рисунок 3.21 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и частиц вторичной фазы (б) стали состава 2 после отпуска при 530 °С

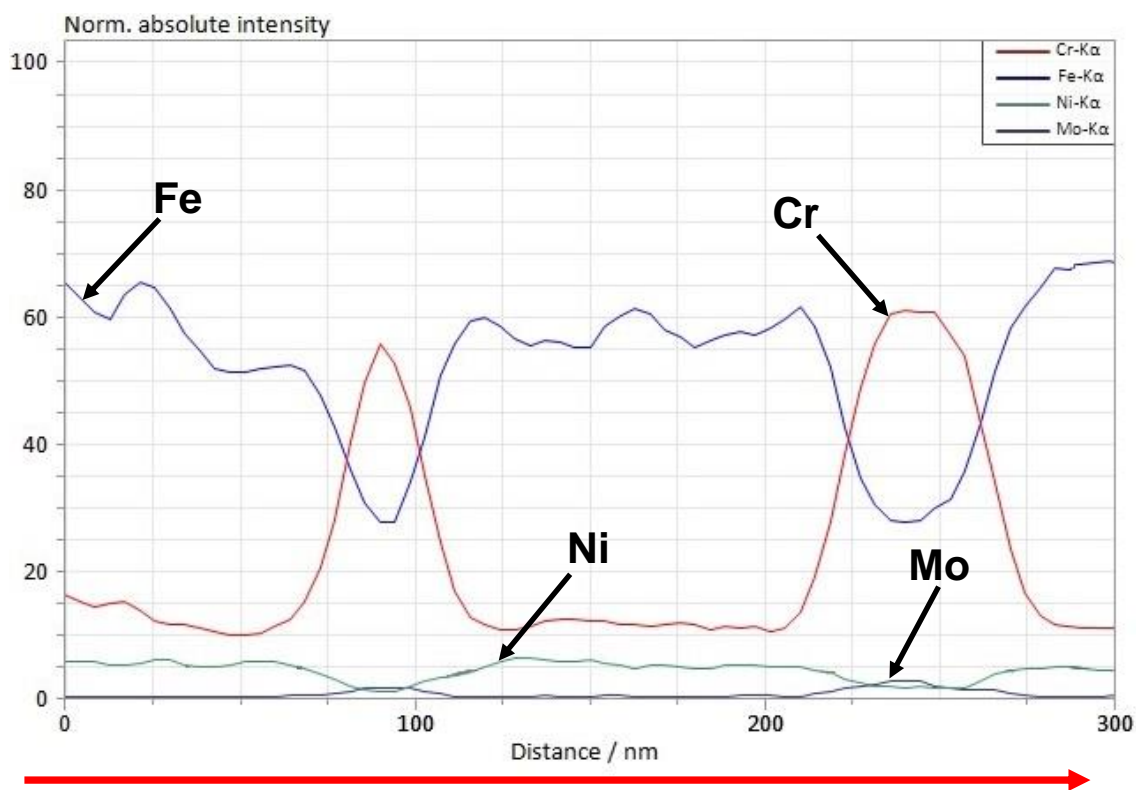


Рисунок 3.22 – Состав карбидов на участке микроструктуры (рисунок 3.21) в стали состава 2 после отжига при 760 °С

Согласуясь с данными рентгеноструктурного фазового анализа, в микроструктуре после заключительного отпуска при 530 °С присутствует остаточный аустенит, имеющий вид межреечных прослоек (рисунок 3.23).

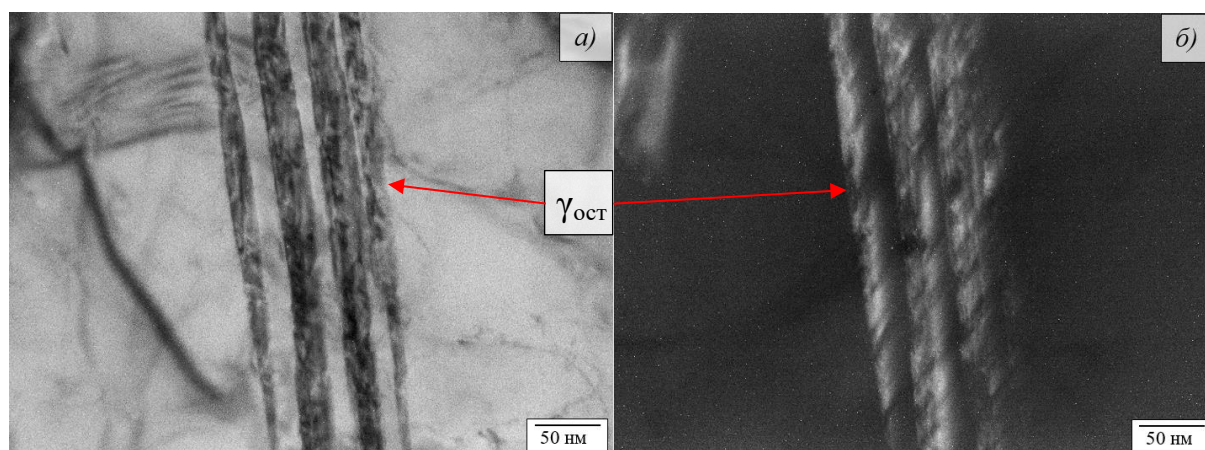


Рисунок 3.23 – Микроструктура стали состава 2 после отпуска при 530 °С: а) - светлопольное изображение; б) - темнопольное изображение в рефлексе $(200)_\gamma$

Исследование влияния многоступенчатой термической обработки на структурно-фазовое состояние аустенито-мартенситной стали посредством

дифракции обратно рассеянных электронов позволило провести качественный и количественный анализ фазового состава. Карта фаз в состоянии отжига при 760 °С показало наличие развитой субструктуры (рисунок 3.24). Среди пакетов «свежего» мартенсита наблюдается остаточный аустенит преимущественно блочного типа ($\gamma_{\text{бл}}$), а также в виде прослоек ($\gamma_{\text{пр}}$), расположенных в межречечном пространстве.

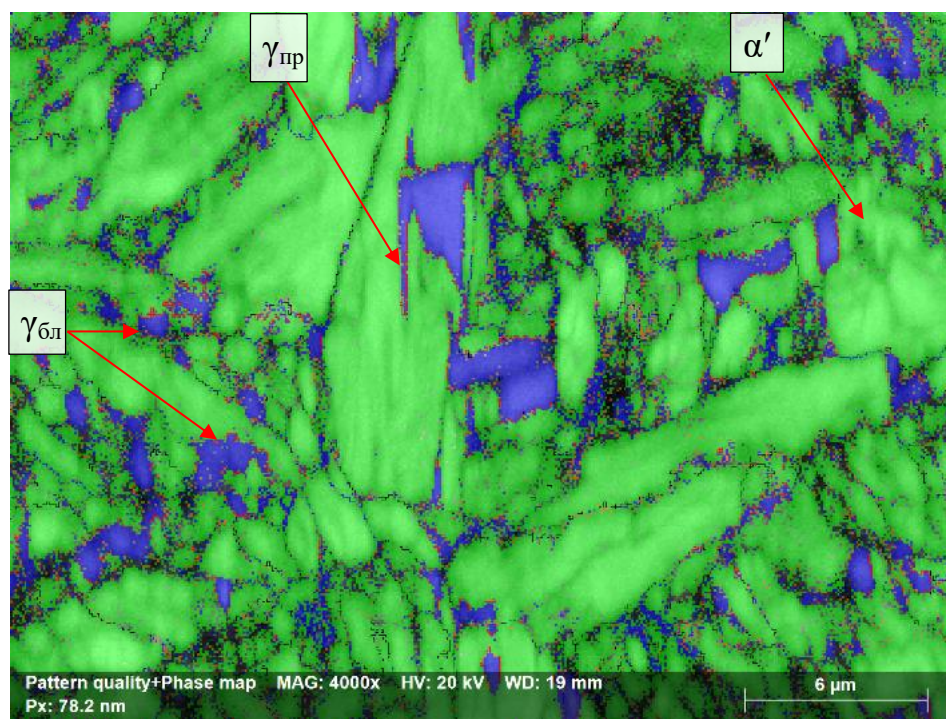


Рисунок 3.24 – Карта фаз стали состава 2 после отжига при 760 °С

■ - α' («свежий» мартенсит); ■ - γ (остаточный аустенит)

Заключительный отпуск при 530 °С приводит к распаду «свежего» мартенсита и снижению уровня микронапряжений, на что указывает повышение качества линий Кикучи (рисунок 3.25) и уменьшение числа нулевых решений (zero solutions). Остаточный аустенит сохраняется в микроструктуре как в виде блоков, так и прослоек.

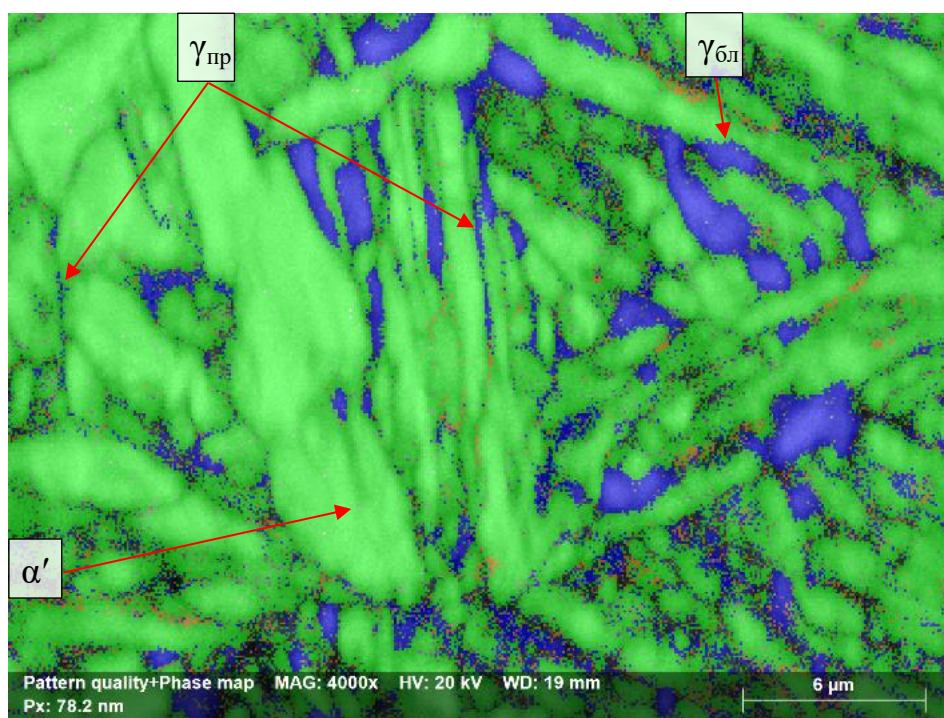


Рисунок 3.25 – Карта фаз стали состава 2 после отпуска при 530 °С

■ - α' (мартенсит); ■ - γ (остаточный аустенит)

Сравнительный анализ количественного соотношения различных фаз показал, что заключительный отпуск при 530 °С приводит к увеличению доли специальных карбидов, стехиометрия которых соответствует $(Cr_{21}Mo_2)C_6$ (рисунок 3.26, таблица 3.8). Этому способствует распад «свежего» мартенсита при отпуске и частичное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение, на что указывает уменьшение количества остаточного аустенита в сравнении с отожженным состоянием.

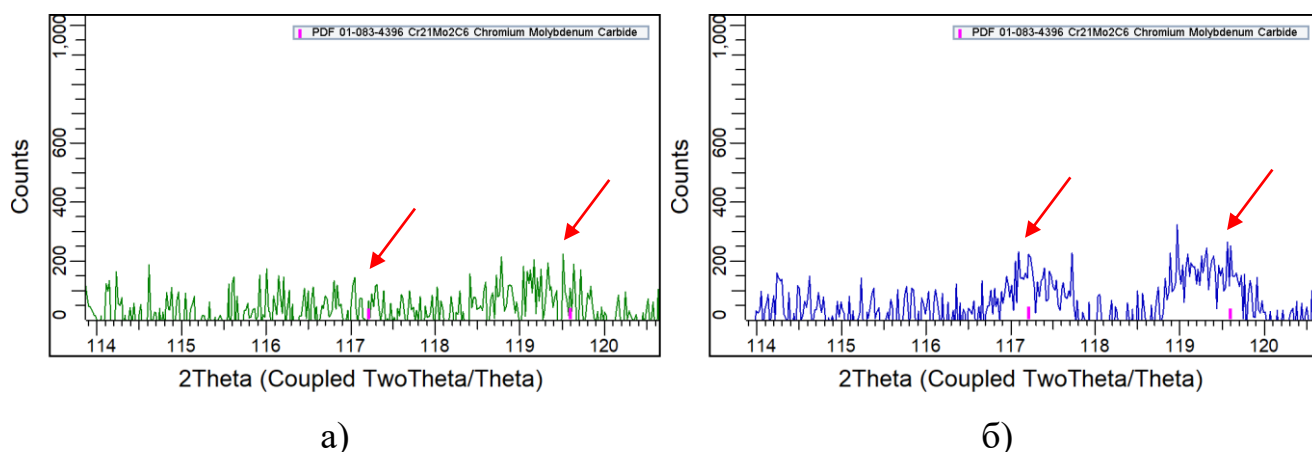


Рисунок 3.26 – Участки дифрактограмм стали состава 2 после отжига при 760 °С (а) и отпуска (б) при 530 °С

Таблица 3.8 – Влияние многоступенчатой термообработки на фазовый состав стали состава 2 по данным EBSD-анализа

Режим термообработки, °С		Количество, %		
		α' (мартенсит)	$\gamma_{\text{ост}}$	$(\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2)\text{C}_6$
Закалка от 1020	Отжиг при 760	84,1±2,5	8,6±2,2	1,7±0,3
	Отжиг при 760 + Отпуск при 530	86,8±2,3	6,3±1,5	2,2±0,4

Можно предположить, что значительное увеличение предела текучести после отпуска обеспечивается за счет вторичного твердения вследствие дополнительного образования карбидов Me_{23}C_6 на основе хрома и молибдена. Определение вклада дисперсионного упрочнения карбидами, выделяющихся при нагреве до 530 °С провели в соответствии с механизмом Орована [123] для сферических некогерентных неперерезаемых частиц при допущении равномерного распределения в объеме:

$$\sigma_T = 10^{-6} Gb/r^3 \sqrt{4\pi/3f}, \quad (3.3)$$

где G – модуль сдвига (принят равным 75×10^9 Па); b – вектор Бюргерса (принят равным $2,49 \times 10^{-10}$ м); r – средний радиус частиц (принят равным 40 нм); f – расчетная безразмерная доля частиц карбидов при условии их полного выделения (в соответствии со стехиометрией карбида $(\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2)\text{C}_6$ принята равной 0,003).

Таким образом, максимально возможное упрочнение за счет дисперсных частиц после заключительного отпуска при 530 °С не превышает ~45 МПа, что указывает на повышение предела текучести стали состава 2 за счет иных изменений микроструктуры и фазового состава.

Для изучения механизма упрочнения был проведен сравнительный анализ поведения стали состава 2 при одноосном статическом растяжении в состояниях отжига при 760 °С и последующего отпуска при 530 °С (рисунок 3.27).

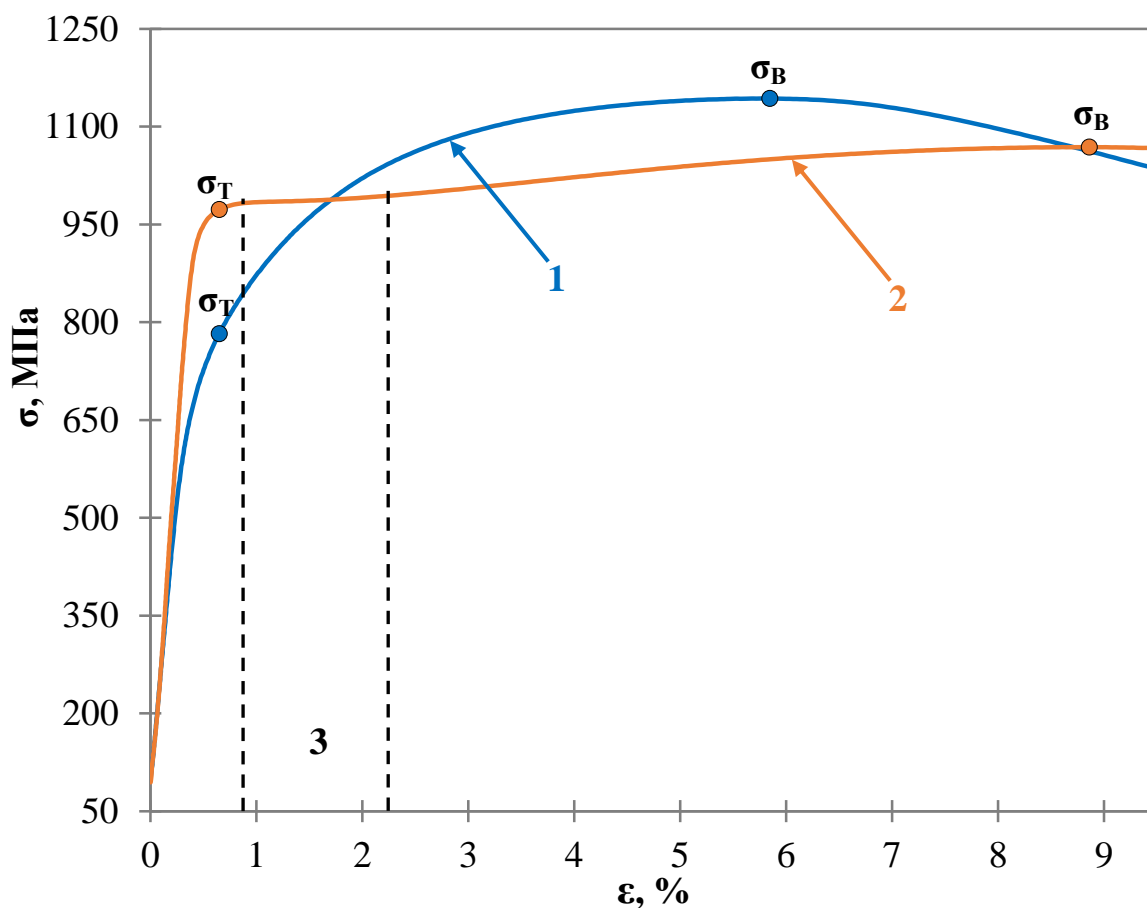


Рисунок 3.27 – Участок диаграммы растяжения разрывных образцов стали состава 2 в состояниях отжига при 760 °С (1); отпуска при 530 °С (2) с указанием площадки текучести (3)

После закалки от 1020 °С и отжига при 760 °С сталь состава 2 претерпевает интенсивное деформационное упрочнение (рисунок 3.27, кривая 1) с началом пластической деформации уже при напряжении более ~600 МПа. Заключительный отпуск при 530 °С существенно смещает переход от упругой деформации к пластической (рисунок 3.27, кривая 2). При растяжении в отпущенном состоянии снижается коэффициент деформационного упрочнения, на что указывает пологий подъем кривой растяжения, а также наблюдается площадка текучести.

Изменение поведения стали состава 2 при одноосном растяжении в состояниях отжига при 760 °С и последующего отпуска при 530 °С во многом обусловлено $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращением в процессе деформации. Морфологически остаточный аустенит имеет вид блоков и прослоек. Остаточный аустенит

блочного типа отличается более высокой концентрацией углерода и повышенной плотностью дислокаций и дефектов упаковки, чем расположенные между мартенситными рейками прослойки [124-129]. Значительное влияние на морфологию остаточного аустенита оказывают окружающие его микроструктурные составляющие [125, 127, 130-132]. Так, в низколегированных высокопрочных сталях блочный аустенит присутствует вблизи мягких ферритных участков, в то время как прослойки располагаются между более жестких реек мартенсита или бейнита [126, 129].

В ходе статического растяжения, имея повышенную плотность дефектов упаковки, блочный аустенит в большей степени склонен претерпевать мартенситное превращение [124, 125, 133-135]. Остаточный аустенит, имеющий форму прослоек, напротив, отличается значительной устойчивостью, что обусловлено более высоким гидростатическим давлением окружающих его реек, подавляющих мартенситное превращение и создающих эффект «экранирования» [125, 126, 129, 130, 136].

Выделение карбидов в ходе заключительного отпуска при 530 °С способствовало обеднению гамма-твердого раствора по углероду, дополнительно уменьшив стабильность остаточного аустенита, и частичному превращению в мартенсит. Предположительно, это обеспечило смещение начала $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения в область упругой деформации, способствуя образованию мартенсита напряжения с высокой плотностью дислокаций, что позволило значительно повысить предел текучести. Наличие площадки текучести указывает на протекание пластической деформации за счет локального скольжения и мартенситного превращения, что характерно для сталей с пластичностью, наведенной деформационным превращением (TRIP или ПНП стали) [137]. Локальный сдвиг обеспечивается за счет наличия межреечных прослоек остаточного аустенита, выступающих в роли пластичных пленок, вдоль которых могут скользить более жесткие мартенситные рейки [129, 130, 136].

Рентгеноструктурный фазовый анализ зоны равномерного удлинения испытанного на растяжение образца после многоступенчатой термообработки

выявил уменьшение объемной доли остаточного аустенита с 10,7 % до 5,3 %. Карта фаз данного участка в продольном сечении показала, что остаточный аустенит присутствует в основном в виде межреечных прослоек (рисунок 3.28), что указывает на преимущественное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение блочной морфологии в процессе статического одноосного растяжения.

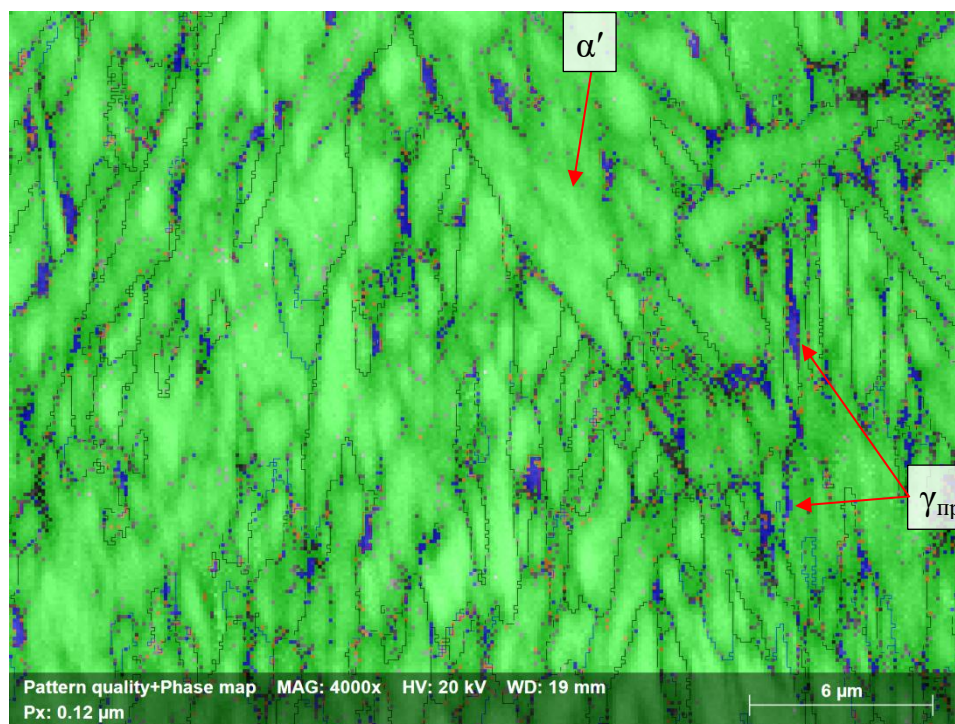


Рисунок 3.28 – Карта фаз (б) разрывного образца стали состава 2 после отпуска при 530 °С

Ударная вязкость аустенито-мартенситной стали при минус 40 °С после многоступенчатой термической обработки (84 ± 5 Дж/см²) уступает мартенситной стали с 13 % хрома, но соответствует требованиям при эксплуатации в холодных макроклиматических условиях.

Можно предположить, что более низкая ударная вязкость стали с 15 % хрома при большем количестве остаточного аустенита в сравнении с мартенситной сталью обусловлена ограниченной деформационной стабильностью блочного аустенита. Подтверждением этому служат данные фазового состава, согласно которым доля остаточного аустенита вблизи поверхности излома ударного образца аустенито-мартенситной стали снизилась с 10,7 % до 8,2 %.

Карта фаз показала, что вследствие частичного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения доля блочной морфологии остаточного аустенита значительно уменьшилась (рисунок 3.29).

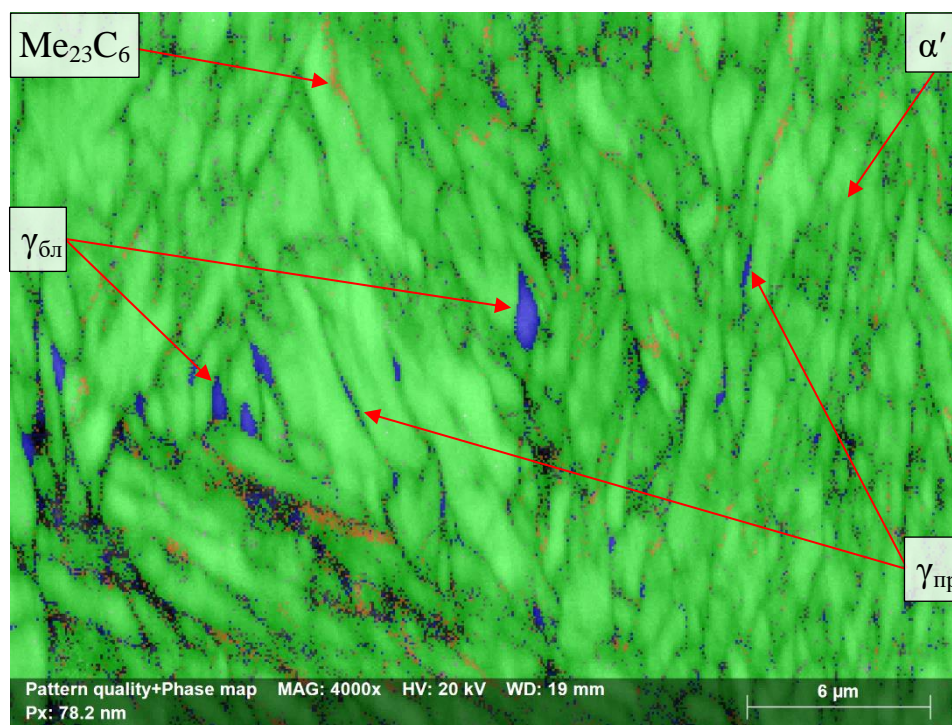


Рисунок 3.29 – Карта фаз вблизи поверхности излома ударного образца стали состава 2 после многоступенчатой термообработки

■ - α' (мартенсит); ■ - γ (остаточный аустенит); ■ - карбид Me_{23}C_6

Расчетное влияние остаточного аустенита, имеющего форму устойчивых межречечных прослоек, на ударную вязкость высокопрочных сталей с 15 % Сг по данным линейной аппроксимации оказывает незначительный эффект при содержании менее 10 % [138]. Снижение ударной вязкости аустенито-мартенситной стали может быть также связано с выделением частиц карбидной фазы, ухудшающих сопротивление развитию хрупких трещин [139]. Однако, фрактография ударного образца показала, что излом имеет ямочную структуру параболической (рисунок 3.30, а) и равноосной (рисунок 3.30, б) формы, что свидетельствует о вязком характере разрушения.

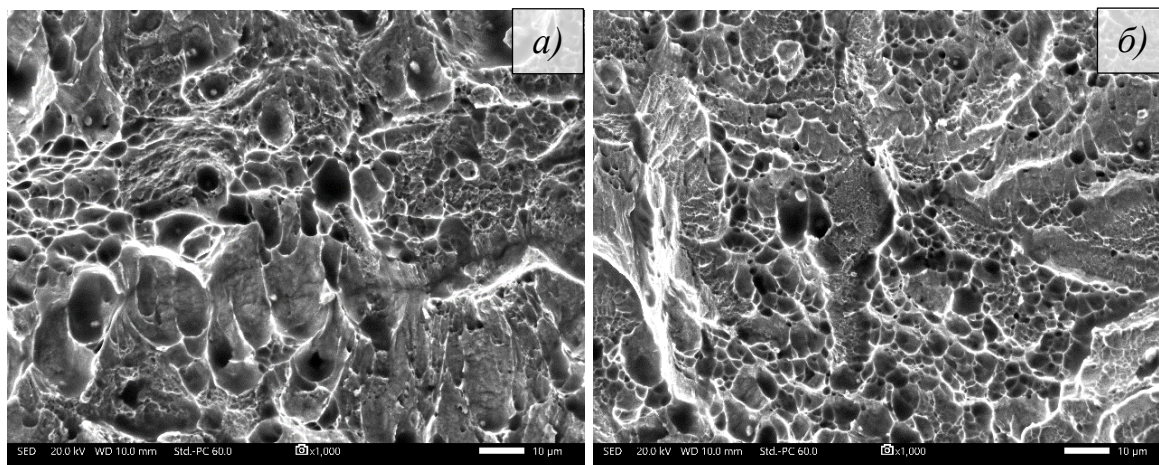


Рисунок 3.30 – Поверхность излома ударного образца стали состава 2 в верхней (а) и центральной (б) части

Таким образом, влияние на комплекс механических свойств аустенитно-мартенситной стали оказывает не только соотношение количества мартенсита и остаточного аустенита, но и структурное состояние последнего.

Одним из способов интенсивной дестабилизации блочного аустенита может быть микролегирование аустенито-мартенситной стали более сильным, чем хром и молибден, тугоплавким карбидообразующим элементом, обеспечивающим обеднение по углероду еще до проведения нагрева под закалку. Положительное влияние может оказать частичное замещение (до 0,15 %) молибдена ниобием, имеющего сопоставимую атомную массу и связывающего углерод в специальные карбиды NbC. Выделение дисперсных карбидов NbC с высокой температурой растворения [46, 47] позволит не только уменьшить количество блочного аустенита, но и увеличить содержание хрома и молибдена в твердом растворе, улучшив ударную вязкость и стойкость к коррозии при сохранении высокой прочности [32, 46-49].

3.4 Влияние повышенных температур на комплекс свойств исследуемых сталей мартенситного и аустенито-мартенситного классов

При добыче углеводородов в глубоких и сверхглубоких скважинах материалы подвержены воздействию высоких температур, достигающих 200 °С. Поэтому исследуемые стали должны иметь не только высокий комплекс

механических свойств, но и сохранять достаточную стойкость к разупрочнению в условиях воздействия повышенных температур.

После термической обработки по режимам, указанным в таблице 3.9, обеспечивающим предел прочности более 1000 МПа и предел текучести более 900 МПа при 20 °С, мартенситную сталь с 13 % хрома и аустенито-мартенситную сталь с 15 % хрома подвергли испытаниям на статическое одноосное растяжение при 170 °С и 200 °С.

Таблица 3.9 – Механические свойства исследуемых сталей при 20 °С

Состав стали	Режим термической обработки, °С	σ_B	σ_T	$\delta, \%$
		МПа		
Мартенситная сталь с 13 % Cr	Закалка (980, 0,5 ч) + Отпуск (560, 1,5 ч)	1010±42	940±16	18±1
Аустенито-мартенситная сталь с 15 % Cr	Закалка (1020, 0,5 ч) + Отжиг (760, 2 ч) + Отпуск (560, 1 ч)	1072±3	960±21	20±1

Обе стали претерпевают последовательное разупрочнение по мере увеличения температуры испытания (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Влияние температуры испытания на механические свойства исследуемых сталей

Состав стали	Температура, °С	σ_B	σ_T	$\delta, \%$
		МПа		
Мартенситная сталь с 13 % Cr	170	929±3	884	15,5±0,5
	200	926±1	882±1	15,5±0,5
Аустенито-мартенситная сталь с 15 % Cr	170	988±4	923±4	17±1
	200	985±2	920±2	15,5±0,5

Изменение прочностных свойств исследуемых сталей носит схожий характер с незначительными отличиями. Если предел прочности обеих сталей в среднем уменьшился на 80-85 МПа, то предел текучести аустенито-мартенситной

стали имеет несколько более высокую стойкость, уменьшившись на 35-40 МПа, против 55-60 МПа для мартенситной стали. Относительное удлинение аустенито-мартенситной стали снижается от 20 % до 15,5 %, что соотносится с мартенситной сталью, однако падение пластичности стали с 15 % хрома происходит с большей интенсивностью.

Мартенситная сталь при 170 °С и 200 °С имеет предел прочности, соответствующий нижней границы допустимых значений (≥ 931 МПа), и предел текучести, имеющий запас не более 25 МПа от требуемого (≥ 862 МПа). Аустенито-мартенситная сталь при сопоставимой пластичности сохраняет запас прочностных свойств при повышенных температурах не менее 55 МПа как по пределу прочности, так и по пределу текучести.

При производстве ОТ и НКТ из высокопрочных коррозионно-стойких сталей необходимо также учитывать влияние горячей пластической деформации, которая может привести к образованию дефектов и несовершенств наружной поверхности. Пластичность и сопротивление деформации стали при обработке давлением на трубопрокатных станах определяются многими факторами, среди которых можно выделить химический состав, микроструктуру, температуру и скорость горячей деформации. Испытание аустенито-мартенситной стали на горячую пластичность проводили посредством одноосной осадки со скоростью $0,4 \text{ с}^{-1}$ и определением логарифмической степени деформации в соответствии с формулой:

$$\varepsilon = \ln \frac{h_0}{h} \quad (4)$$

где h_0 и h – исходная и конечная высота цилиндрического образца, мм. Последующее исследование показало отсутствие δ -феррита (рисунки 3.31-33, а) в микроструктуре и видимых дефектов на боковой поверхности (трещины и рванины) на всем диапазоне температур от 1050 до 1250 °С (рисунки 3.31-33, б).

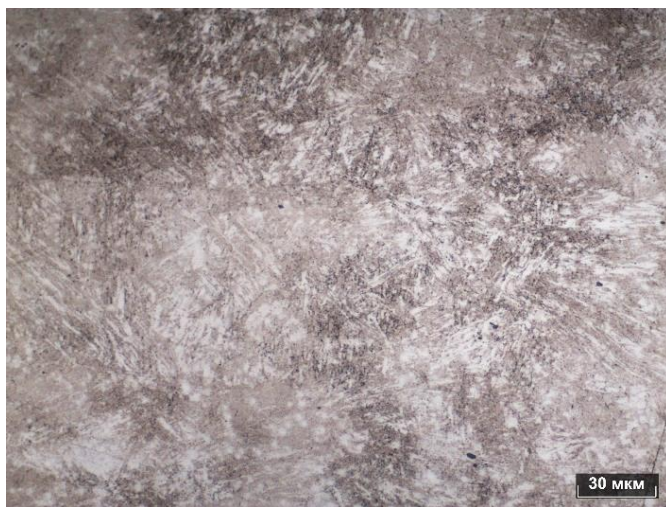


а)

1050 °C



б)



в)

1150 °C



г)



д)

1250 °C



е)

Рисунок 3.31 – Микроструктура (а, в, д) и боковая поверхность (б, г, е) образцов аустенито-мартенситной стали после осадки при различных температурах

Одноосная осадка при температурах 1050 и 1150 °С сопровождается деформационным упрочнением аустенито-мартенситной стали, что может указывать на отсутствие процессов рекристаллизации (рисунок 3.32).

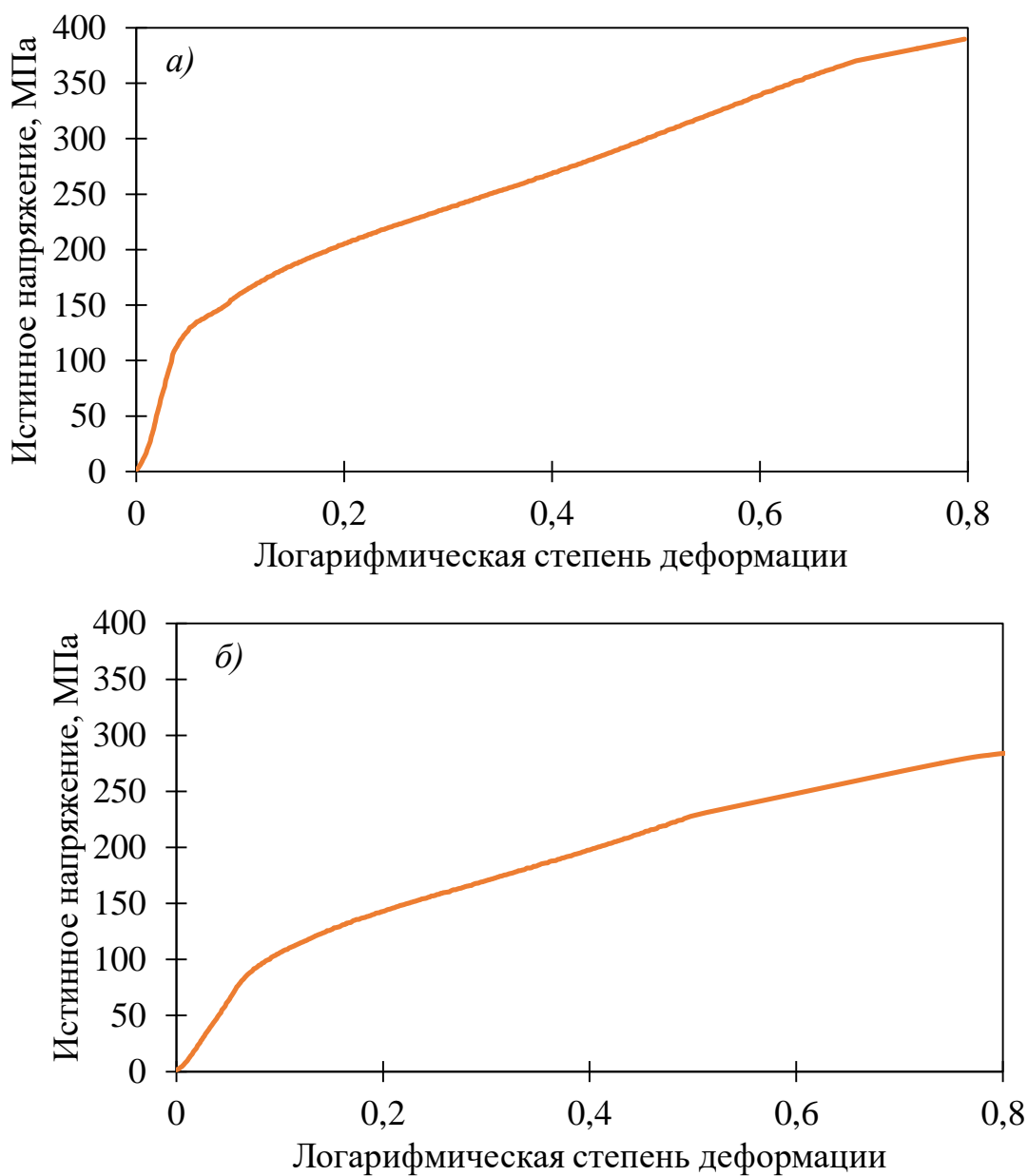


Рисунок 3.32 – Сопротивление деформации аустенито-мартенситной стали при температурах нагрева 1050 °С (а) и 1150 °С (б)

Увеличение температуры горячей деформации от 1050 до 1150 °С приводит к снижению напряжений с 390 до 295 МПа при $\epsilon=0,80$. Последующее повышение температуры до 1250 °С значительно уменьшает коэффициент деформационного упрочнения, способствуя развитию процессов рекристаллизации (рисунок 3.33).

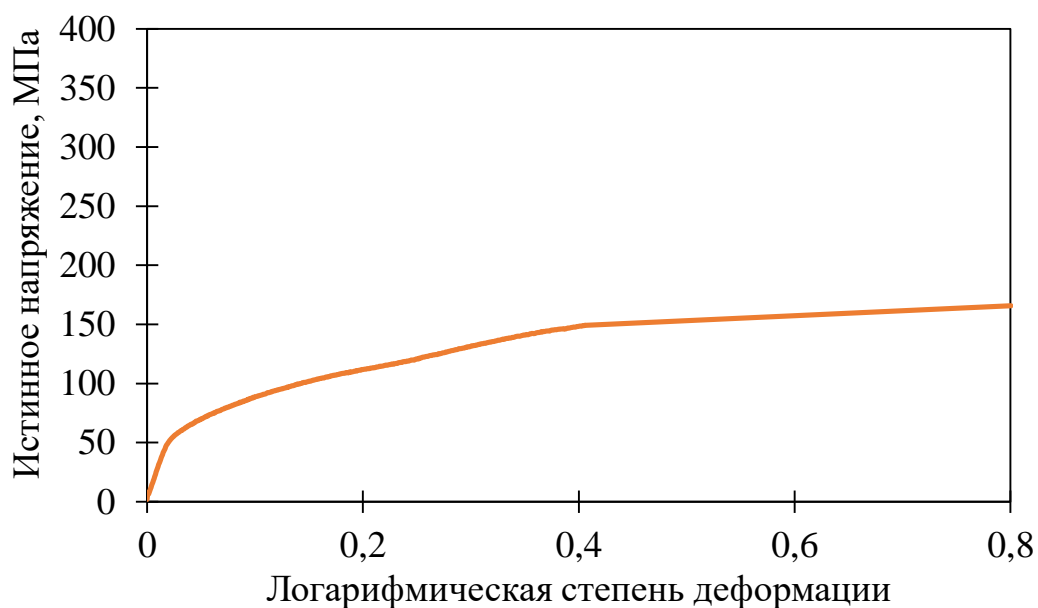


Рисунок 3.33 – Сопротивление деформации аустенито-мартенситной стали при температуре нагрева 1250 °С

Таким образом, аустенито-мартенситная сталь с 15 % хрома обладает высокой стойкостью к разупрочнению в условиях воздействия температур, соответствующих эксплуатационным. Испытания на горячую пластичность в широком интервале температур показали отсутствие видимых дефектов на боковой поверхности и δ -феррита в микроструктуре, что может свидетельствовать об удовлетворительной технологичности аустенито-мартенситной стали при обработке давлением.

3.5 Выводы к главе 3

1. Увеличение содержания хрома в стали исследуемого класса до 15 %, никеля до 6,5 %, а также дополнительное легирование молибденом, вольфрамом и медью уменьшает температуру начала мартенситного превращения ниже 60 °С, стабилизируя от 22 % до 82 % остаточного аустенита в микроструктуре. Увеличение содержания хрома до 17 % и повышенное легирование другими ферритообразующими элементами (Mo, W) приводит к образованию в микроструктуре δ -феррита, представленного в виде квазиполигональных зерен в количестве до 30 %.

2. Термообработка опытной двухфазной стали с содержанием 17 % хрома по режиму закалка с последующим высоким отпуском обеспечивает предел текучести не менее 862 МПа и предел прочности не менее 931 МПа. Однако присутствие в микроструктуре от 20 до 30 % δ -феррита приводит к полному охрупчиванию ($KCV^{-40^\circ\text{C}}$ менее 5 Дж/см²), препятствуя достижению требуемого комплекса механических свойств.

3. Остаточный аустенит в сталях переходного класса является метастабильным и обеспечивает высокую степень деформационного упрочнения. Однако высокий отпуск в интервале температур от 530 до 590 °С или нагрев в межкритический интервал температур при 680 °С вблизи точки A_{C3} (702 °С) не позволяют уменьшить содержание остаточного аустенита менее 25 % и обеспечить высокие значения предела текучести.

4. Многоступенчатая термическая обработка, включающая двукратный нагрев выше A_{C3} (закалка от 1020 °С с последующим отжигом при 760 °С) и отпуск при 530 °С может в высокой степени дестабилизировать остаточный аустенит в сталях переходного класса. Среди опытных двухфазных сталей наиболее высокий уровень прочностных свойств достигнут в аустенито-мартенситной стали с наименьшим содержанием (масс. %) легирующих элементов. Это указывает на высокую чувствительность фазового состава и механических свойств таких сталей к избыточному легированию.

5. Остаточный аустенит, присутствующий в аустенито-мартенситной стали после отжига и последующего отпуска, имеет форму блоков и прослоек, расположенных между мартенситных реек. Вторичная фаза представлена карбидами типа $Me_{23}C_6$ на основе хрома и молибдена, расположенными преимущественно по границам пакетов и реек мартенсита. Однако неравномерное распределение и размер карбидов существенно снижают эффект дисперсионного упрочнения, который в отпущенном состоянии составляет не более 45 МПа в соответствии с механизмом Орована.

6. Высокий предел текучести наименее легированной аустенито-мартенситной стали (~965 МПа), предположительно, обеспечивается за счет

частичного превращения остаточного аустенита преимущественно блочной формы в мартенсит напряжения на стадии упругой деформации. Ограниченная деформационная стабильность блочного аустенита также способствует более низкой ударной вязкости (84 Дж/см^2 при минус $40 \text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с мартенситной сталью типа 13Cr Modified (136 Дж/см^2). Однако излом аустенито-мартенситной стали сохраняет вязкий ямочный рельеф.

7. Формирование комплекса механических свойств аустенито-мартенситной стали во многом определяется количеством и морфологией остаточного аустенита. Контролируемое выделение частиц карбидной фазы уменьшает содержание углерода в твердом растворе, оказывая значительное влияние на устойчивость остаточного аустенита.

8. Аустенито-мартенситная сталь обладает высокой стойкостью к разупрочнению в условиях воздействия температур до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, сохраняя предел текучести более 920 МПа и предел прочности более 985 МПа . Также она имеет удовлетворительную технологичность в интервале температур горячей пластической деформации от 1050 до $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, на что указывает отсутствие дефектов наружной поверхности и δ -феррита в микроструктуре.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ 15-17 % ХРОМА

4.1 Анализ фазового состава в условиях термодинамического равновесия и определение критических точек

Исследование структурного состояния опытных сталей с содержанием 15-17 % хрома и 4-5 % никеля проводили также с применением диаграммы Потака-Сагалевиц (рисунок 4.1). Согласно рассчитанным в соответствии с формулами 3.1 и 3.2 значениям хромовых эквивалентов феррито- и мартенситообразования, четыре опытные стали можно отнести к мартенситному классу с присутствием в микроструктуре до 15 % остаточного аустенита.

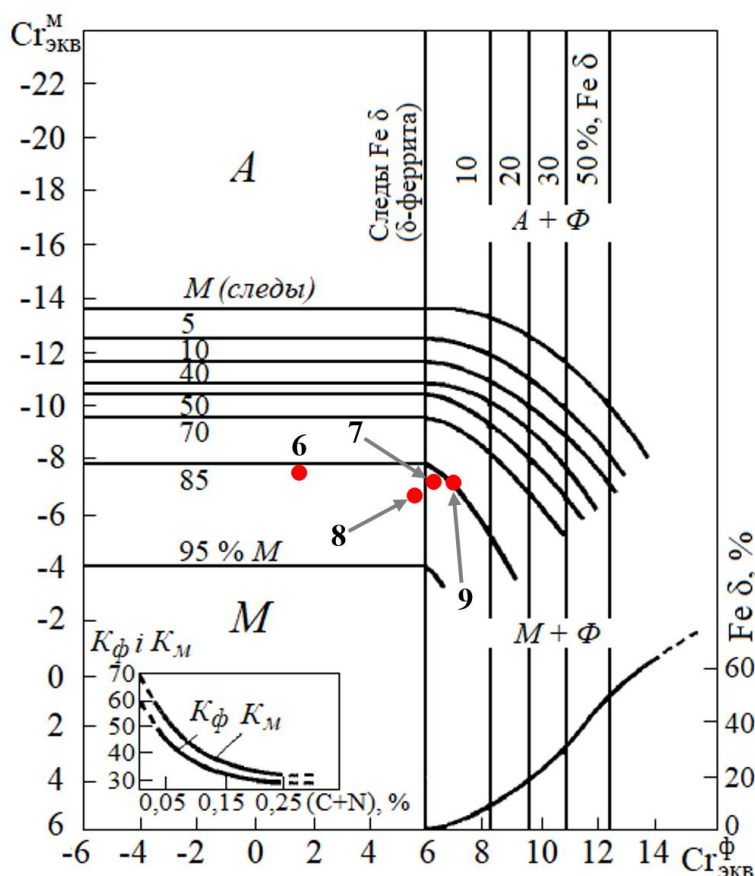


Рисунок 4.1 – Положение опытных сталей на структурной диаграмме Потака-Сагалевиц; А - аустенит, М - мартенсит, Ф - δ -феррит

Однако, незначительные различия в содержании легирующих элементов находят отражение в положении опытных сталей на диаграмме. Сталь состава б, легированная помимо хромоникелевой основы ванадием и ниобием, менее прочна

склонна к образованию δ -феррита. Дополнительное присутствие молибдена в стали состава 7 может привести к появлению малой доли δ -феррита. Замена ванадия на повышенное содержание ниобия, при сохранении в составе молибдена, смещает положение на диаграмме влево, что связано с расчетными коэффициентами ферритообразования (0,9 для ниобия, против 1,5 для ванадия). Также подверженной образованию δ -феррита является сталь состава 9, наиболее легированная хромом и ниобием. Вместе с этим, присутствие более 3 % меди позволило сохранить сталь состава 9 в мартенситном классе.

Термодинамические расчеты фазового состава с применением «Thermo-Calc» показали (рисунки 4.2, 4.3), что равновесная кристаллизация всех опытных сталей с 15-17 % хрома происходит по перитектическому типу с полным превращением δ -феррита в аустенит при охлаждении.

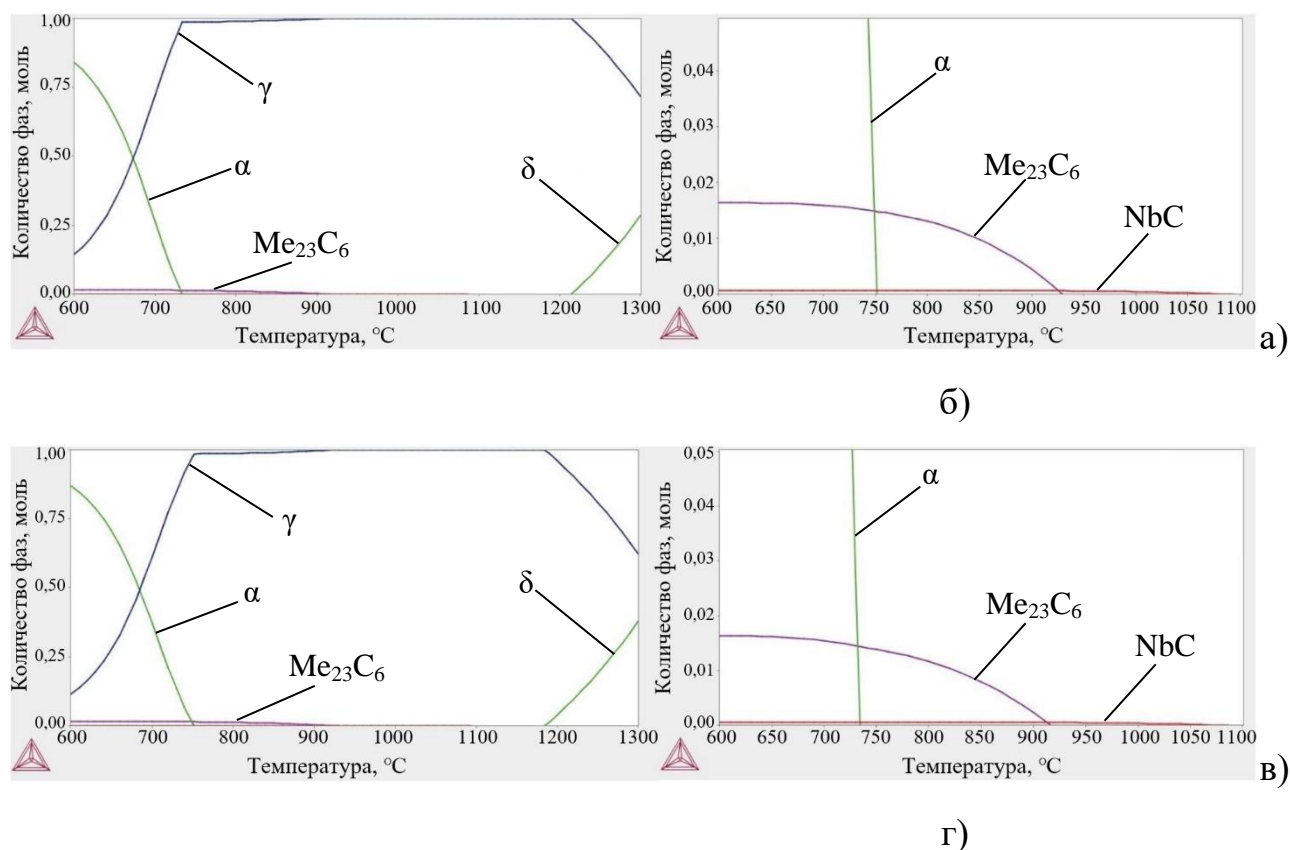


Рисунок 4.2 – Диаграммы фазового состава стали составов 6 (а, б) и 7 (в, г) в условиях термодинамического равновесия

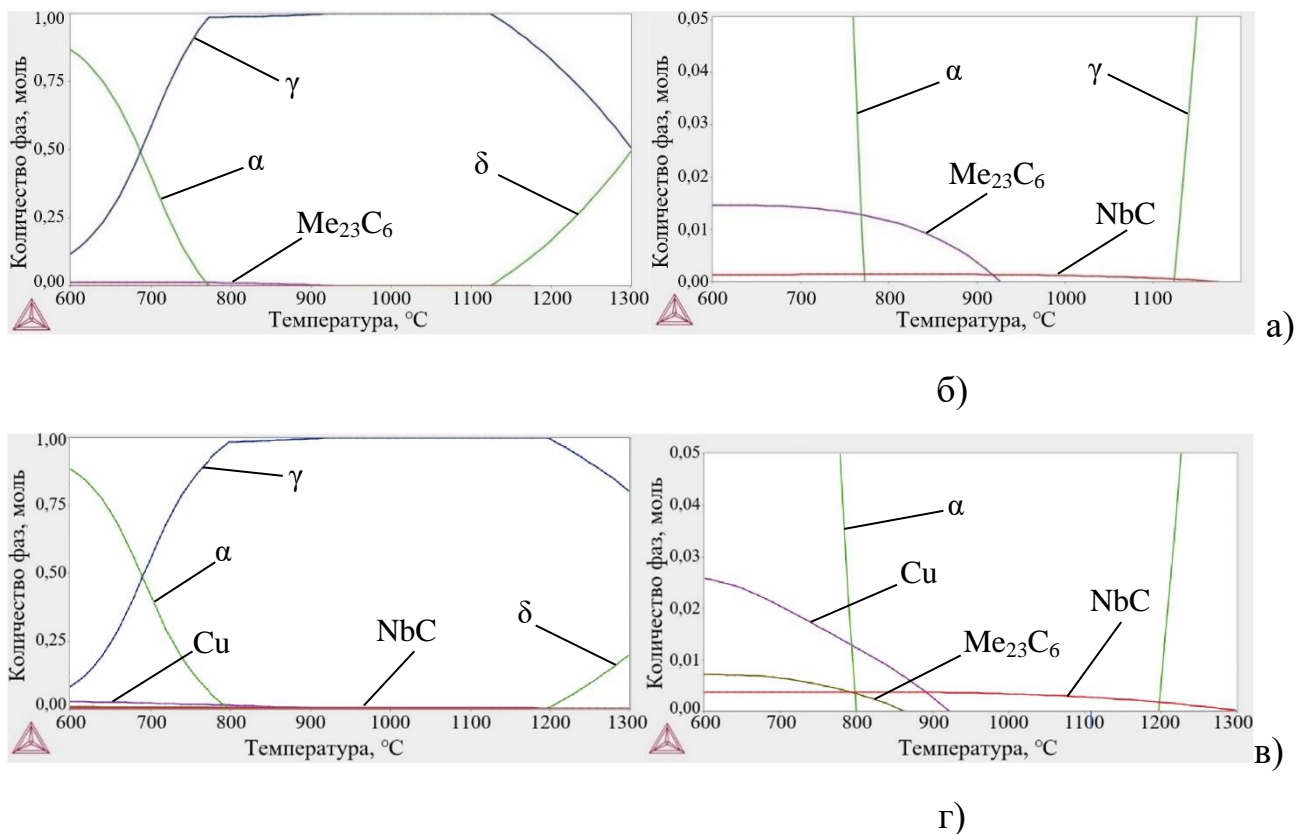


Рисунок 4.3 – Диаграммы фазового состава стали составов 8 (а, б) и 9 (в, г) в условиях термодинамического равновесия

Фазовый состав опытных сталей с 15 % хрома в момент кристаллизации состоит из δ-феррита и малой (до 6 %) доли аустенита (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты расчетов фазового состава опытных сталей

Состав стали	$\delta_{\text{крист}}, \% ^{1)}$	$T_{\delta} ^{2)}$	$T_{\gamma} ^{3)}$	$T_{\text{Me}_{23}\text{C}_6} ^{4)}$	$T_{\text{NbC}} ^{5)}$	$T_{\text{Cu}} ^{6)}$	$T_{\gamma \rightarrow \alpha} ^{7)}$
		°C					
6	94	1215	1215-735	920	1085	–	735
7	95	1180	1180-750	930	1190	–	750
8	96	1120	1120-770	925	1170	–	770
9	60	1200	1200-800	860	1300	920	800

- 1) - количество δ-феррита в момент полного затвердевания стали;
 2) - минимальная температура существования δ-феррита;
 3) - температурный интервал существования однофазной γ-области;
 4) - температуры начала выделения Me_{23}C_6 ;
 5) - температуры начала выделения NbC;
 6) - температуры начала выделения Cu;
 7) - температура начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

Повышенное легирование стали состава 9 хромом, ниобием и медью смещает количественное соотношение δ -феррита и γ -фазы в сторону последней, вследствие чего объемная доля аустенита составляет 40 %. Присутствие в составе хрома и ниобия приводит к образованию специальных карбидов типа $Me_{23}C_6$ и NbC. Также при температуре менее 920 °С происходит выделение частиц ϵ -Cu.

Согласно расчетным данным фазового состава благоприятными для операций горячей деформации представляется сталь составов 6, 7 и 9, имеющие высокую (1180-1215 °С) температуру существования однофазной аустенитной области. Однако, легирование медью стали состава 9 также требует повышенного контроля за соблюдением однородности химического состава при кристаллизации во избежание появления красноломкости. Менее благоприятной является сталь состава 8, для которой при температуре более 1120 °С может сохраниться δ -феррит.

Температуру критических точек (таблица 4.2) определяли с применением дифференциального dilatометра Шевенара со скоростью нагрева 200 °С/ч и охлаждением на спокойном воздухе и многомодульного испытательного комплекса Gleeble 3800 со скоростью нагрева 600 °С/ч и охлаждения 200 °С/мин.

Таблица 4.2 – Значения критических точек исследуемых сталей

Состав стали	Дилатометр	Температура критических точек, °С			
		A _{C1}	A _{C3}	M _H	M _K
6	Шевенара	625	709	130	63
	Gleeble 3800	625	747	77	-
7	Шевенара	640	736	121	63
	Gleeble 3800	627	731	104	-
8	Шевенара	654	756	140	менее 60
	Gleeble 3800	638	730	133	-
9	Шевенара	633	736	106	менее 30
	Gleeble 3800	639	725	65	-

Результаты дилатометрических исследований показали удовлетворительную сходимост, за исключением температуры A_{C3} для стали составов 6 и 8, а также начала мартенситного превращения, что обусловлено разницей по температуре нагрева: до 920 °С для дилатометра Шевенара и аустенитизацией при 980 °С (сталь составов 6, 7, 8) и при 1030 °С (сталь состава 9).

Среди особенностей опытных сталей с 15-17 % хрома можно выделить температуру начала $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, не превышающую 654 °С и ограничивающую температурный интервал отпуска. Низкие температуры характерны и для мартенситного превращения начало которого происходит не выше 140 °С, а завершение ниже 63 °С, что может привести к повышенному содержанию остаточного аустенита в закаленном состоянии.

4.2 Выбор режимов термической обработки, обеспечивающих необходимый комплекс механических свойств мартенситных сталей на основе 15-17 % хрома

4.2.1 Выбор рациональных температур нагрева под закалку и отпуска

Изучение влияния температуры нагрева под закалку на твердость показало (рисунок 4.4) выраженный пик у стали составов 6, 7 и 9 в интервале от 930 до 960 °С, что может свидетельствовать о процессах растворения карбидов типа $Me_{23}C_6$. Замена ванадия повышенным содержанием ниобия в стали состава 8 незначительно сместило пик твердости в область более высоких температур (990 °С). Для стали состава 9, наиболее легированной ниобием, при закалке от 1050 °С также наблюдается максимум твердости, что связано с процессами растворения тугоплавких карбидов NbC.

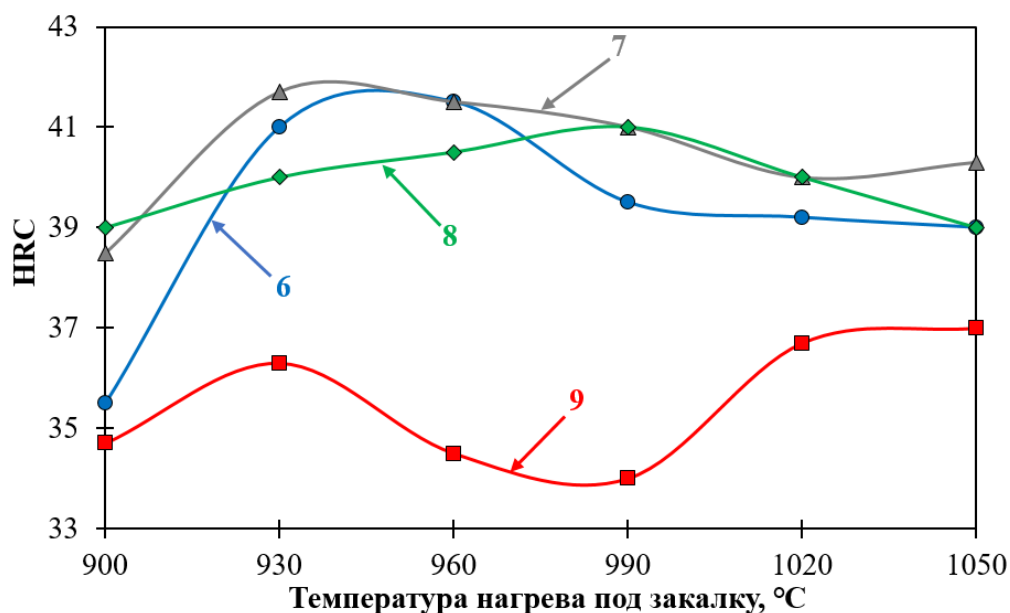


Рисунок 4.4 – Влияние температуры нагрева под закалку на твердость исследуемых сталей

Опираясь на значения твердости, температуру нагрева под закалку опытных сталей с 15 % хрома ограничили 960 °C (сталь состава 6) и 980 °C (сталь составов 7 и 8) с целью измельчения зерна. Температуру нагрева под закалку для стали с 17 % хрома, близкой по составу к дисперсионно-упрочняемой стали 17-4 PH в соответствии с данными [36, 82, 83, 87] установили 1030 °C. Нагрев для выбора рациональной температуры отпуска проводили в интервале от 440 до 720 °C с выдержкой 1,5 ч и последующим измерением твердости (рисунки 4.5, 4.6).

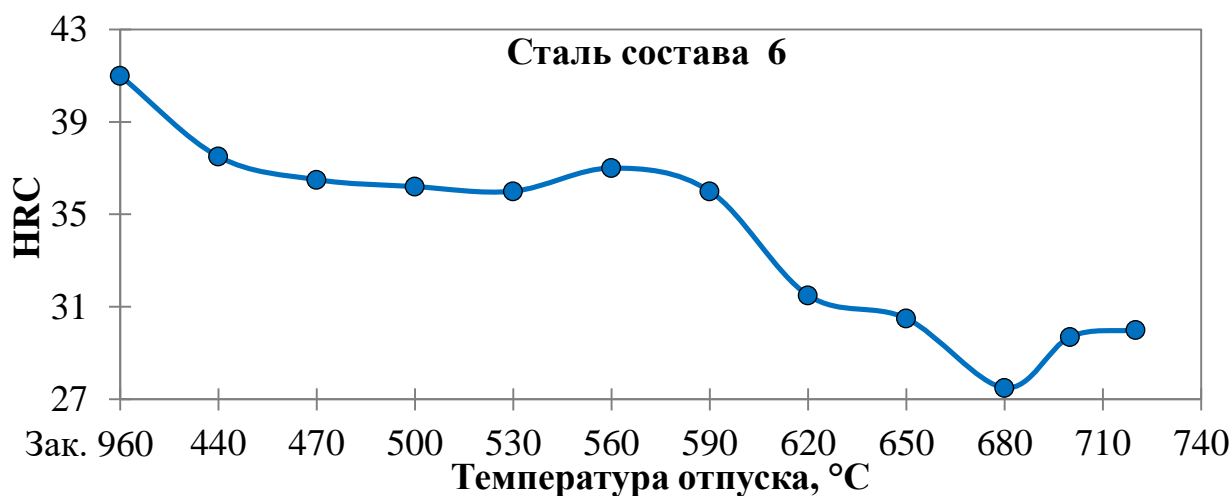


Рисунок 4.5 – Влияние температуры отпуска на твердость опытной стали с 15 % хрома

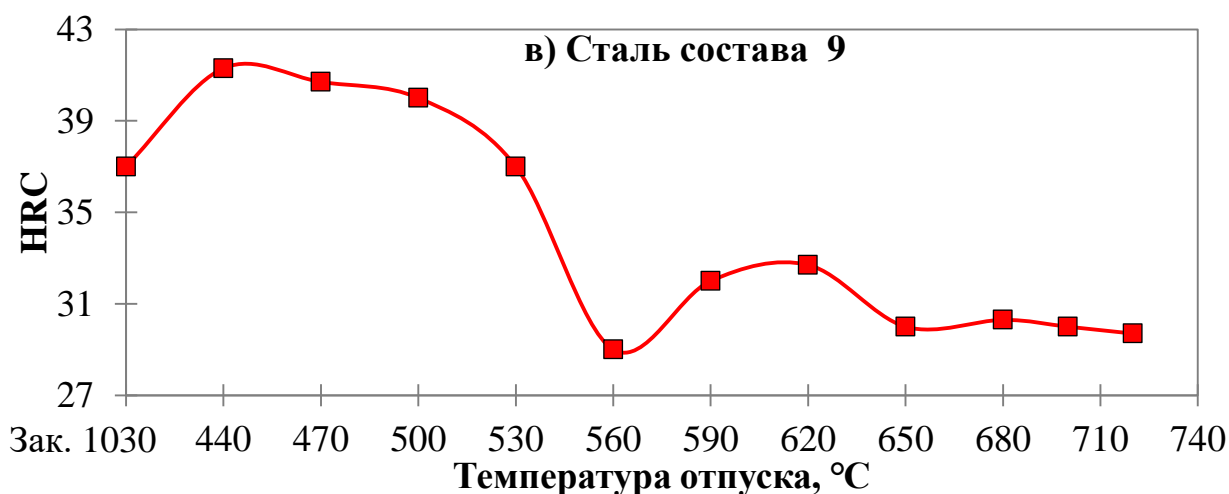
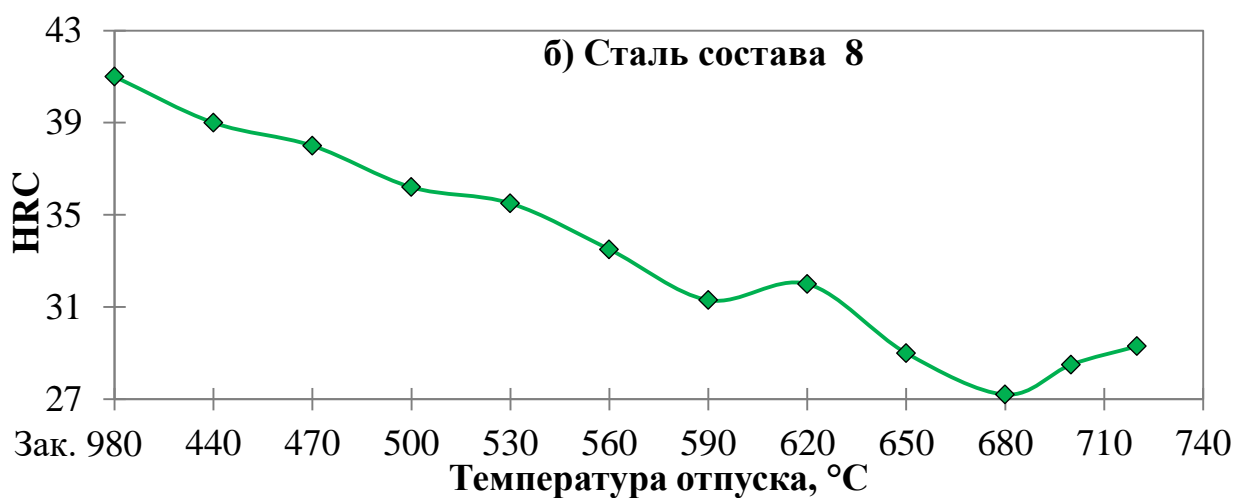
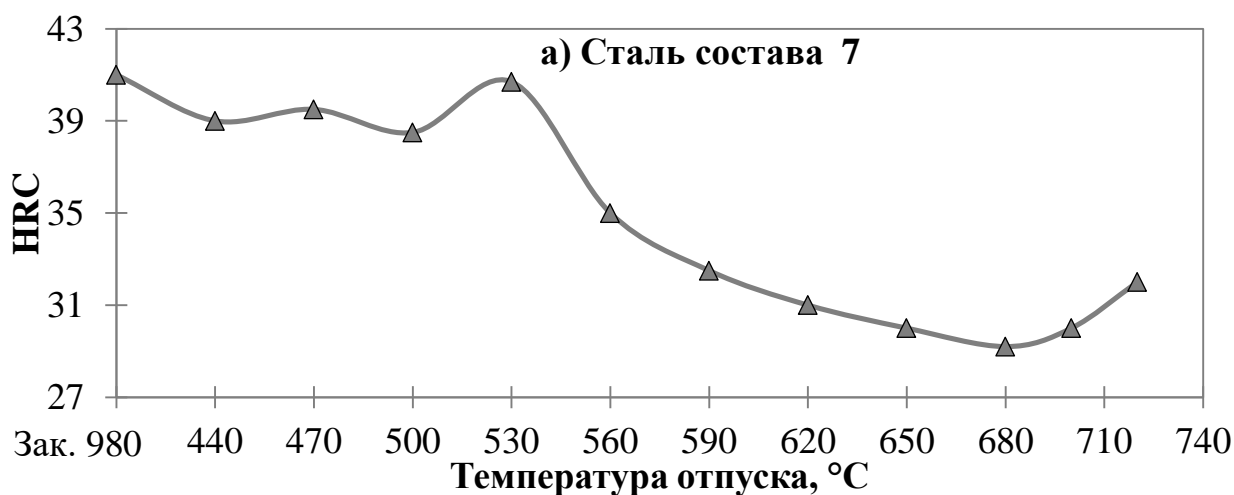


Рисунок 4.6 – Влияние температуры отпуска на твердость опытных сталей с 15-17 % хрома

Повторный рост твердости после отпуска при температуре от 530 до 620 °C в зависимости от состава стали свидетельствует о дисперсионном упрочнении, связанном с образованием карбидов $Me_{23}C_6$ и NbC в процессе распада мартенсита. Наличие в стали с 17 % хрома двух пиков вторичного твердения обусловлено

легированием медью. Если высокотемпературный (от 590 до 620 °С) пик, как и в сталях с 15 % хрома, вызван образованием карбидов, то низкотемпературный (от 440 до 500 °С) связан с выделением частиц ϵ -Cu.

Микроструктура сталей с 15-17 % хрома в состоянии закалки и высокого отпуска при 620 °С по результатам оптической и сканирующей электронной микроскопии (рисунки 4.7-4.10) состоит из пакетов речного мартенсита.

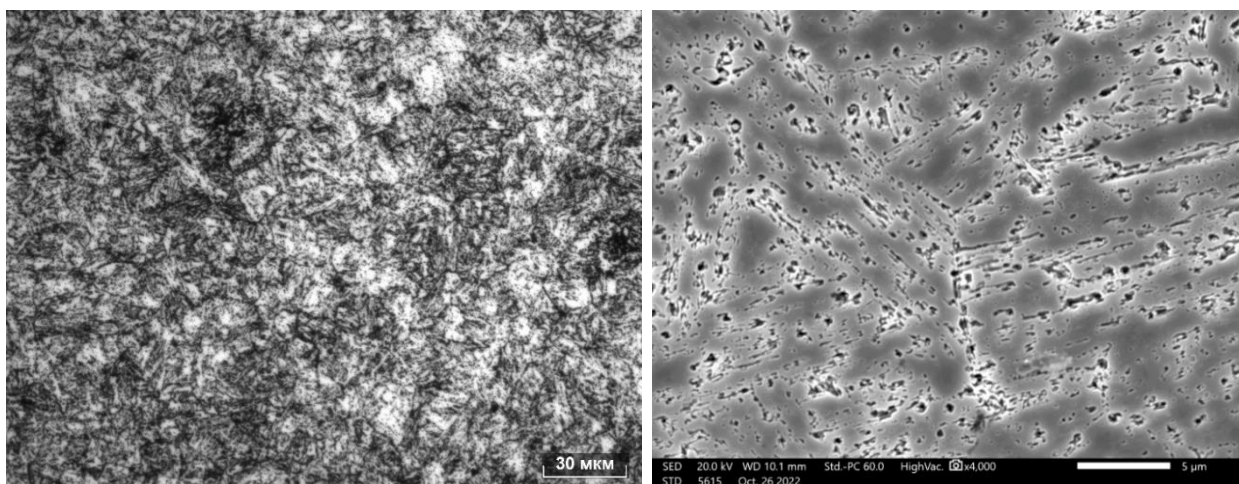


Рисунок 4.7 – Микроструктура стали состава 6 после закалки от 960 °С (0,5 ч) и отпуска при 620 °С (1,5 ч)

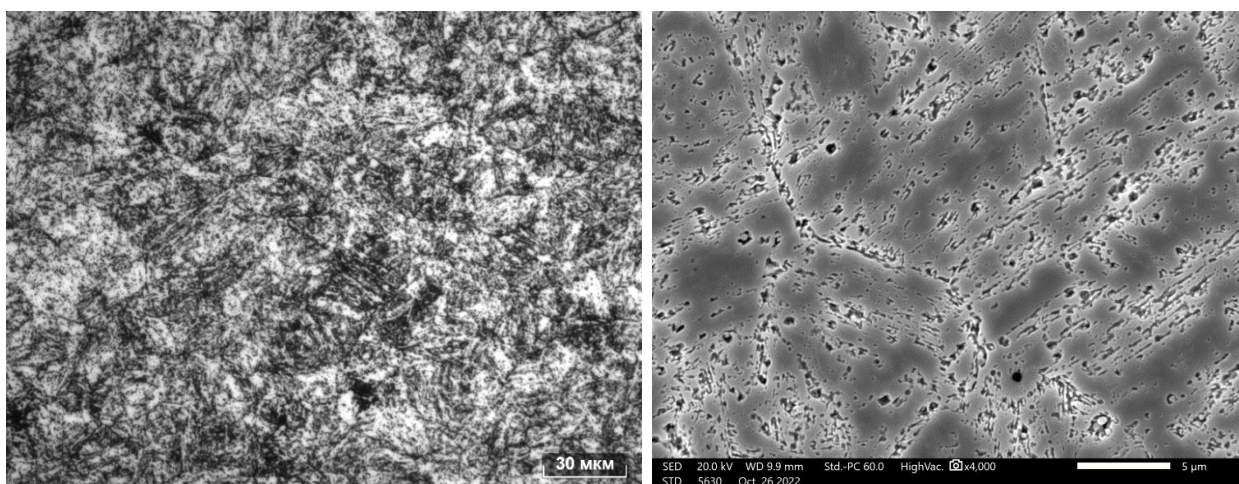


Рисунок 4.8 – Микроструктура стали состава 7 после закалки от 980 °С (0,5 ч) и отпуска при 620 °С (1,5 ч)

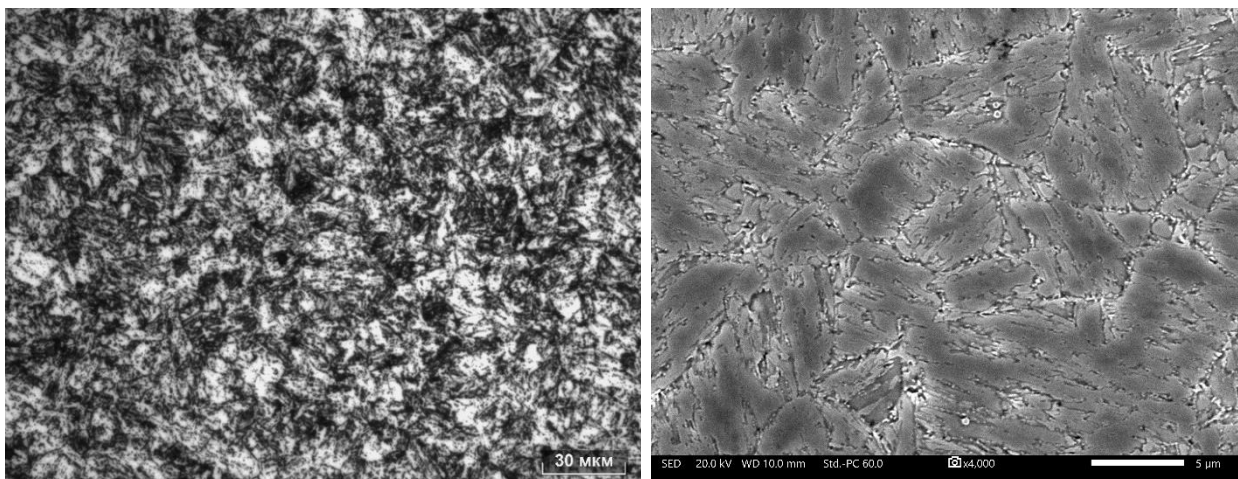


Рисунок 4.9 – Микроструктура стали состава 8 после закалки от 980 °С (0,5 ч) и отпуски при 620 °С (1,5 ч)

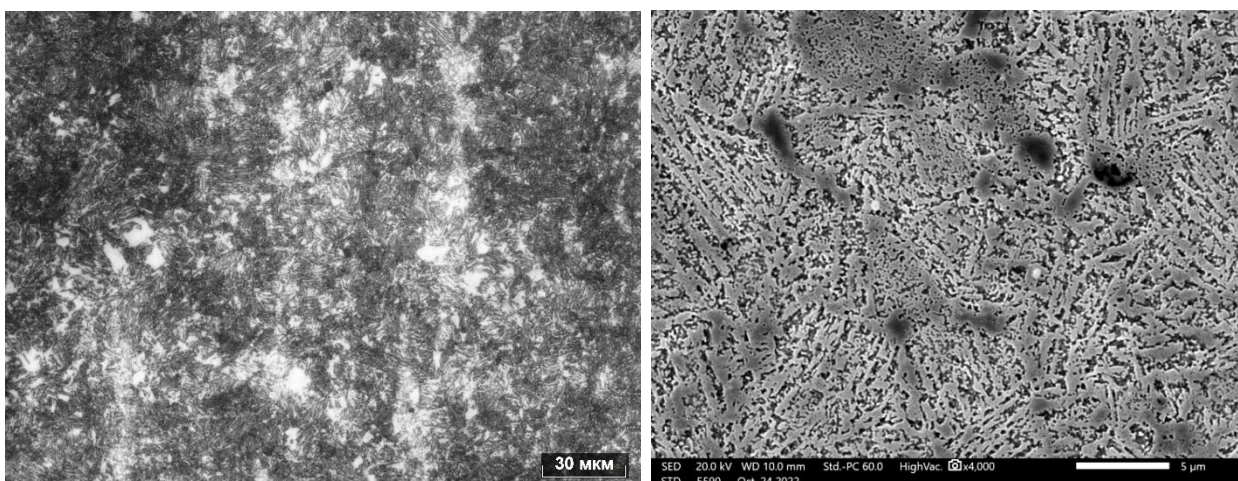


Рисунок 4.10 – Микроструктура стали состава 9 после закалки от 1030 °С (0,5 ч) и отпуски при 620 °С (1,5 ч)

Среди особенностей микроструктуры выделяется повышенная дисперсность мартенситных реек в стали с 17 % хрома, что может быть вызвано наиболее высокой температурой нагрева под закалку и выделением при отпуске частиц вторичных фаз [141], морфология которых будет определена далее. Определение механических свойств с учетом твердости проводили после отпуски в интервале температур от 560 до 680 °С с шагом в 30 °С. Опытные стали на всем интервале температур отпуски достигли требуемого уровня пластичности и ударной вязкости. Однако обеспечение необходимого уровня прочностных свойств для сталей различного состава значительно отличается (рисунки 4.11-14).

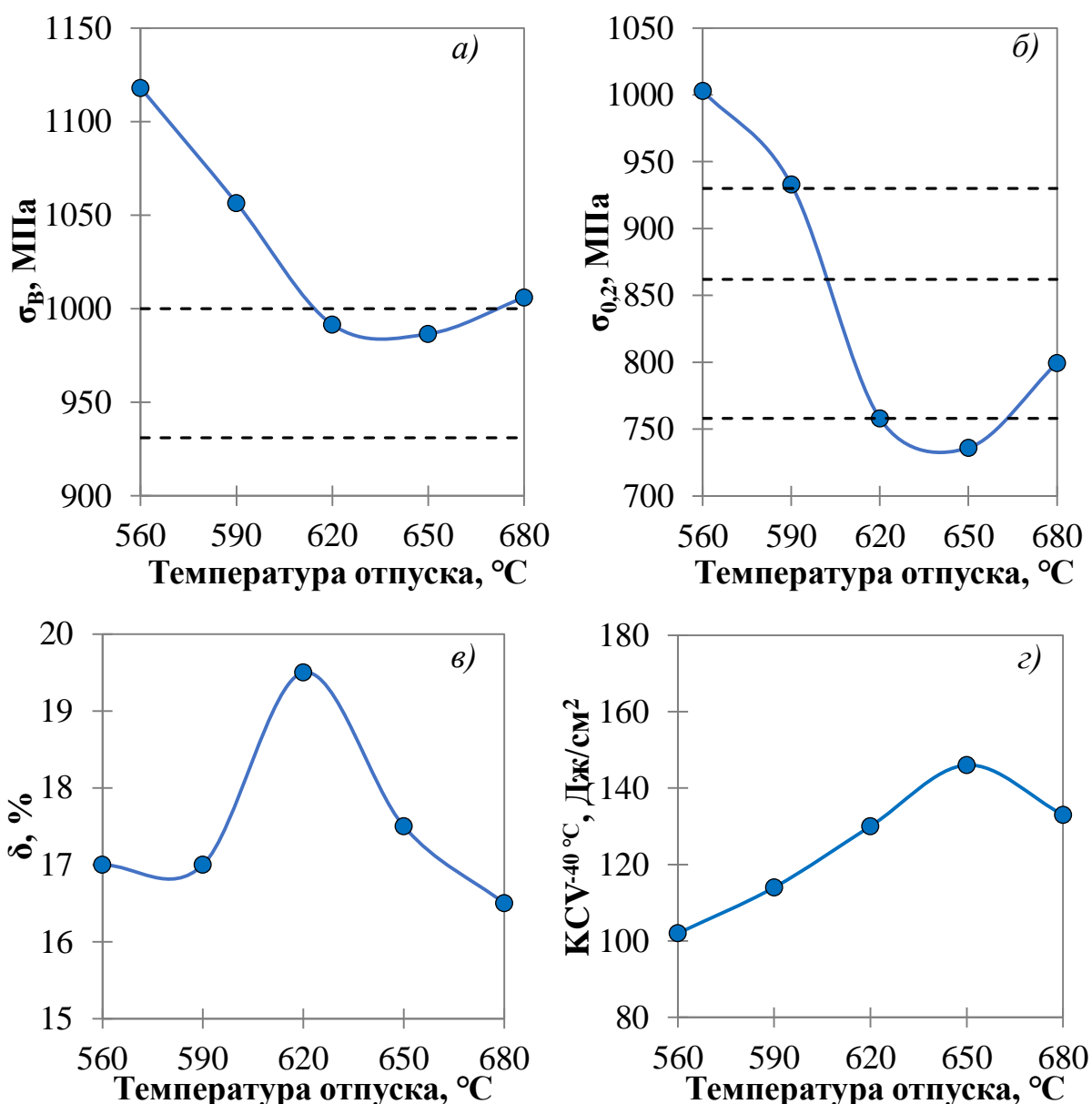


Рисунок 4.11 – Влияние температуры отпуска на предел прочности (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и ударную вязкость (г) стали состава б

Наименее легированная сильными карбидообразующими элементами сталь состава б (рисунок 4.11) после отпуска при 560 и 590 °C имеет предел прочности не менее 1000 МПа и предел текучести не менее 931 МПа. Однако последующее увеличение температуры отпуска до 620 °C приводит к снижению предела текучести на 175 МПа. Последующее смещение температуры нагрева в межкритический интервал сопровождается незначительным увеличением прочностных свойств и уменьшением ударной вязкости на 13 Дж/см² вследствие образования «свежего» мартенсита.

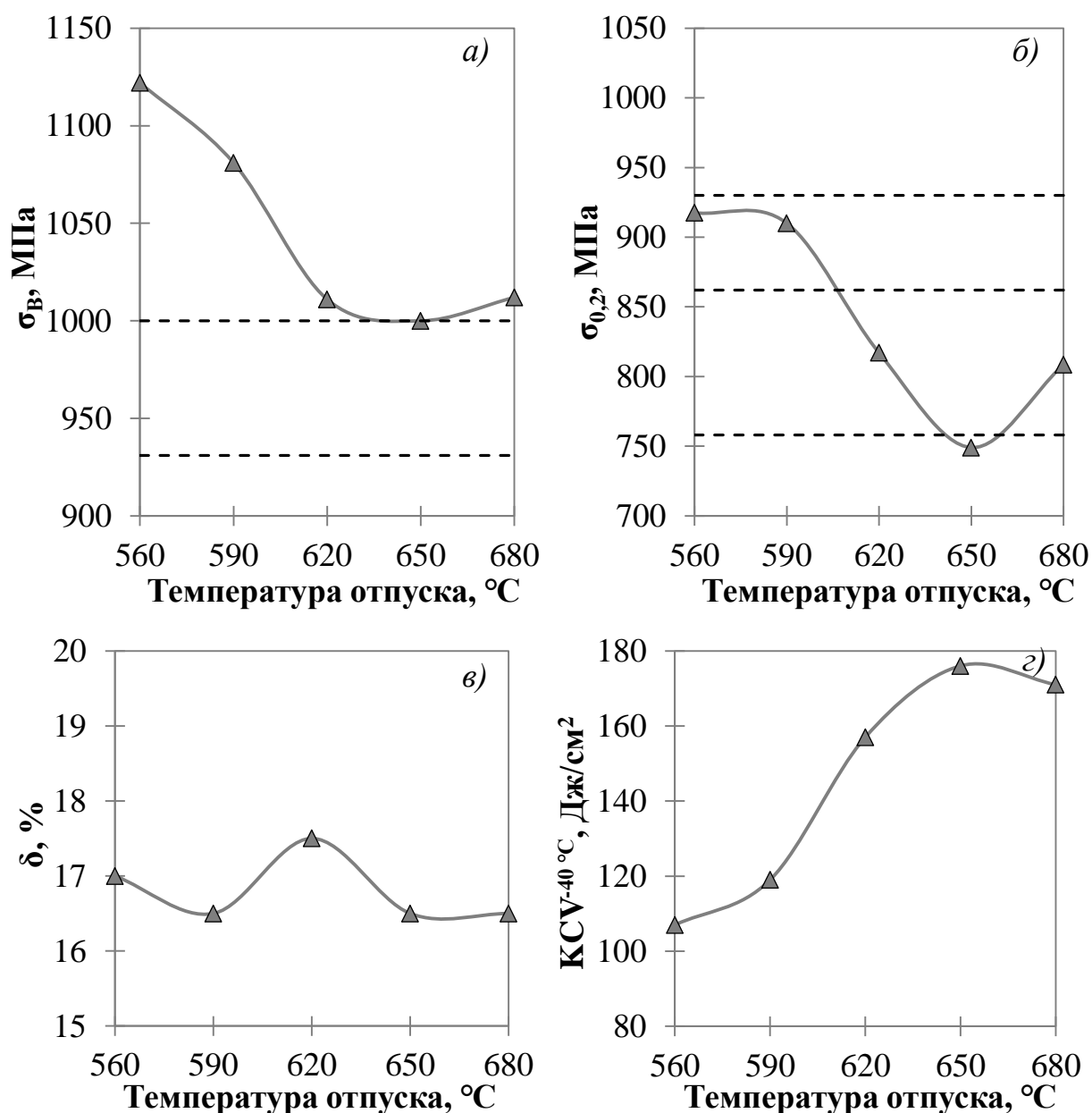


Рисунок 4.12 – Влияние температуры отпуска на предел прочности (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и ударную вязкость стали состава 7

Изменение механических свойств стали состава 7 имеет схожую со сталью № 6 последовательность, но отличается менее интенсивным разупрочнением (рисунок 4.12). Также сталь состава 7 отличается более высокой ударной вязкостью, превосходя сталь состава 6 в среднем на 30 Дж/см² после отпуска при температуре более 590 °C, что обусловлено дополнительным введением в состав молибдена. Несмотря на высокий предел прочности, достигающий 1120 МПа после отпуска при 560 °C, предел текучести не превышает 920 МПа.

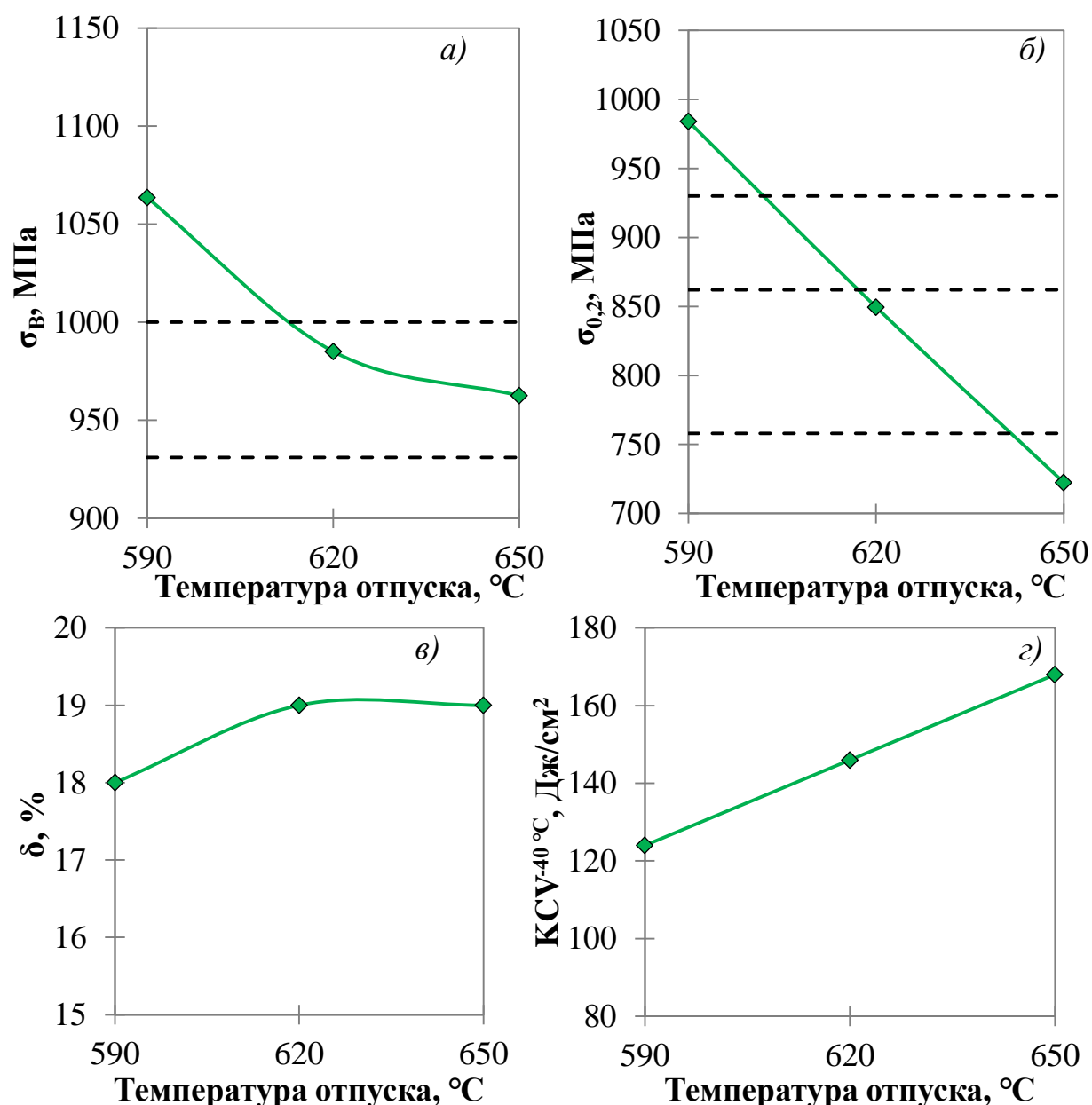


Рисунок 4.13 – Влияние температуры отпуска на предел прочности (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и ударную вязкость стали состава 8

Сталь состава 8 после отпуска при 590 и 620 °С имеет наилучшее сочетание прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости (рисунок 4.13). Однако увеличение температуры отпуска от 590 до 650 °С приводит к наиболее интенсивному среди прочих сталей снижению предела текучести с 984 до 723 МПа. Таким образом, незначительные отклонения температуры отпуска могут препятствовать достижению требуемого комплекса механических свойств стали состава 8.

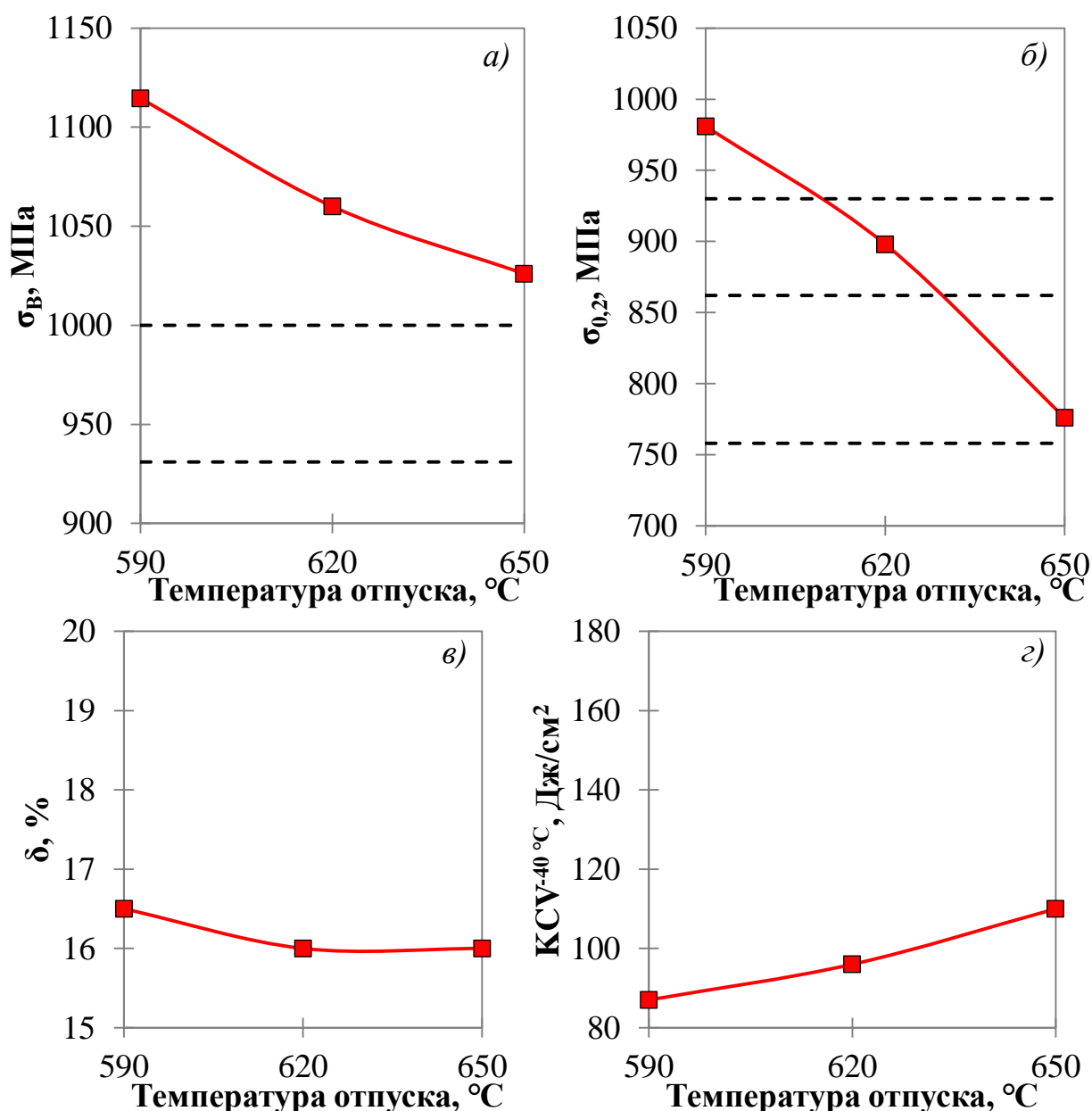


Рисунок 4.14 – Влияние температуры отпуска на предел прочности (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и ударную вязкость стали состава 9

Мартенситная сталь с 17 % хрома имеет высокий уровень прочностных свойств в интервале температур от 590 до 650 °C, сохраняя предел прочности более 1026 МПа (рисунок 4.14). Обратной стороной является невысокий уровень пластичности, о чем свидетельствует относительное удлинение не более 16,5 %, и низкая ударная вязкость при минус 40 °C, незначительно возрастающая от 87 до 110 Дж/см² по мере повышения температуры отпуска в диапазоне от 590 до 650 °C.

Анализ влияния температуры отпуска на изменение прочностных свойств опытных сталей мартенситного класса с 15-17 % хрома и достижение требуемых значений в широком диапазоне выявил существенные отличия, в особенности при термообработке на предел текучести от 758 до 965 МПа (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние температуры отпуска (°С) исследуемых сталей на достижение требуемых прочностных свойств (МПа)

Состав сталей	σ_B	σ_T	σ_B	σ_T	σ_B	σ_T
	более 862	от 758 до 965	более 931	от 862 до 1034	более 1000	от 930 до 1100
6	590 ¹ , 620 ² , 680		560, 590		560, 590 ²	
7	560, 590, 620, 680		560, 590		-	
8	620		590		590	
9	620, 650		590, 620		590	
¹⁾ – запас предела текучести по верхней границе менее 35 МПа; ²⁾ – запас предела текучести по нижней границе менее 5 МПа.						

Таким образом, различное содержание в опытных сталях с 15-17 % хрома легирующих элементов, способных к образованию вторичных фаз, оказывает значительное влияние на формирование комплекса механических свойств при окончательной термической обработке.

4.2.2 Влияние легирования на структурно-фазовое состояние и механические свойства мартенситных сталей на основе 15-17 % хрома

Влияние легирования и микролегирования на образование частиц вторичных фаз изучали в состоянии отпуска при 620 °С, обеспечивающем для опытных мартенситных сталей с 15-17 % хрома предел прочности не менее 985 МПа и предел текучести не менее 755 МПа.

Микроструктура стали, микролегированной ванадием и ниобием, помимо отпущенного мартенсита включает карбиды на основе хрома (рисунок 4.15),

предположительно, типа $Me_{23}C_6$. Карбиды имеют как равноосную форму размерами 0,3-0,35 мкм, так и вытянутую, размером до 1 мкм.

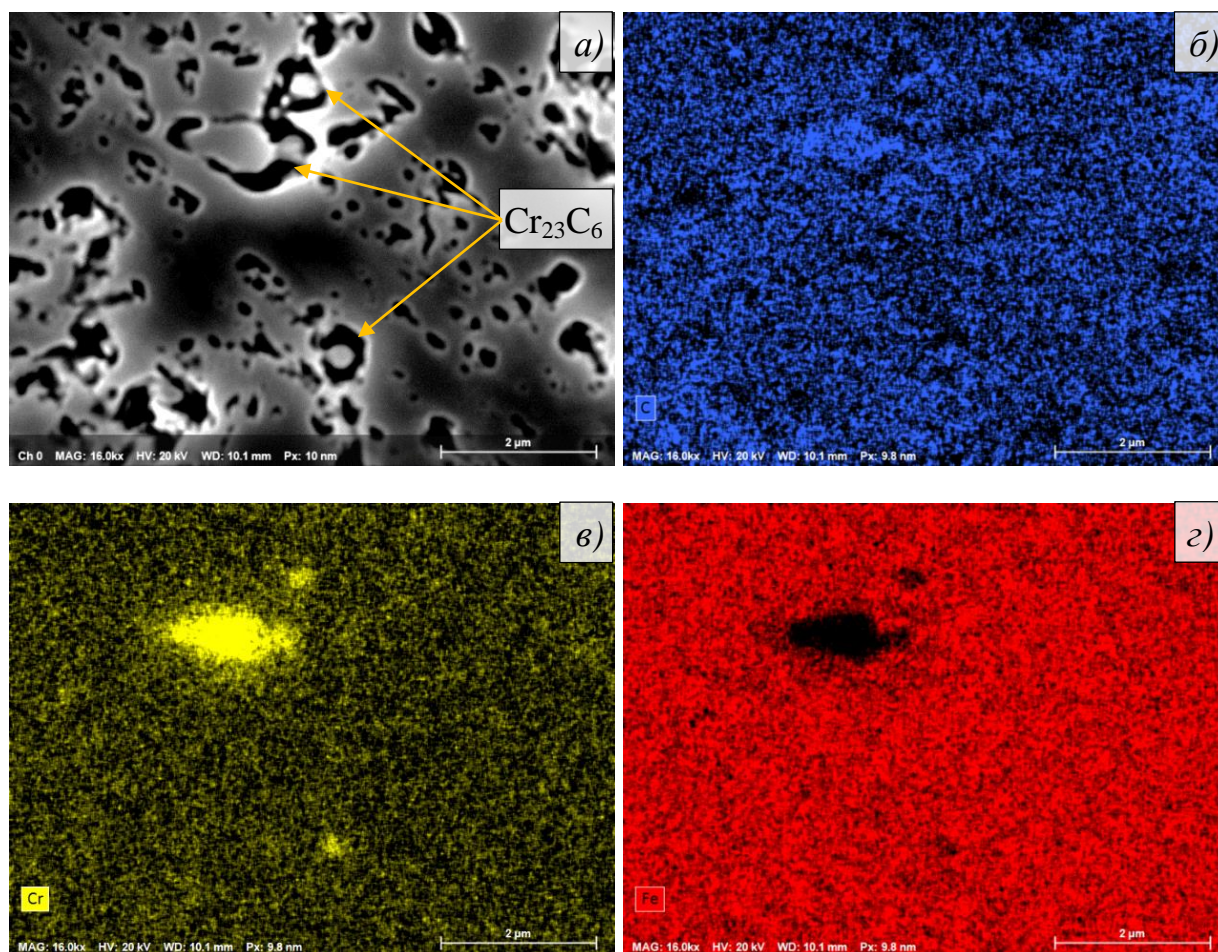


Рисунок 4.15 – Микроструктура (а) и карта распределения С (б), Cr (в) и Fe (г) в стали состава 6 после отпуска при 620 °С

Анализ спектра приведенного выше участка микроструктуры (рисунок 4.16) показал отсутствие видимых пиков ванадия и ниобия, что, учитывая их низкое содержание, может свидетельствовать о растворении в матрице подавляющей объемной доли.

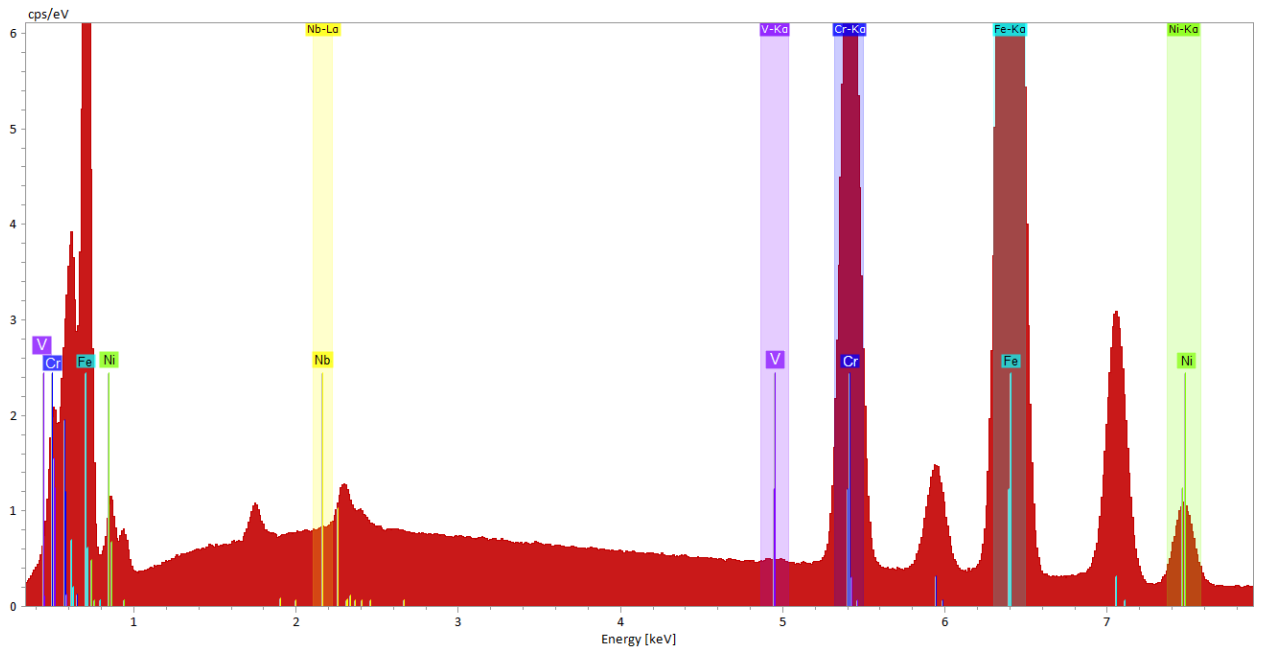


Рисунок 4.16 – Спектр химических элементов на участке микроструктуры (рисунок 4.15) стали состава 6

Однако на светлопольном изображении ПЭМ были обнаружены равноосные карбиды ниобия типа размерами до 60 нм (рисунок 4.17, 4.18).

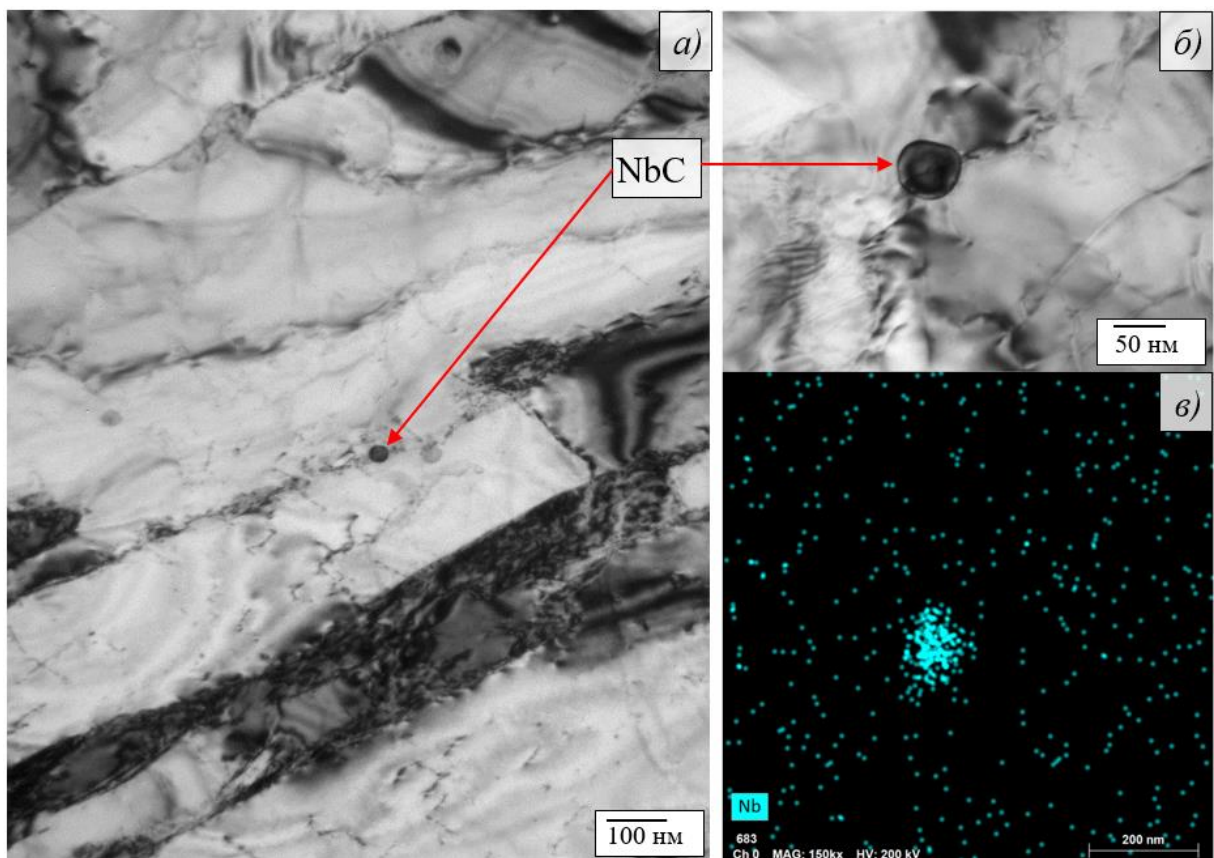


Рисунок 4.17 – Светлопольное изображение микроструктуры (а, б) и карта распределения Nb (в) в стали состава 6 после отпуска при 620 °С

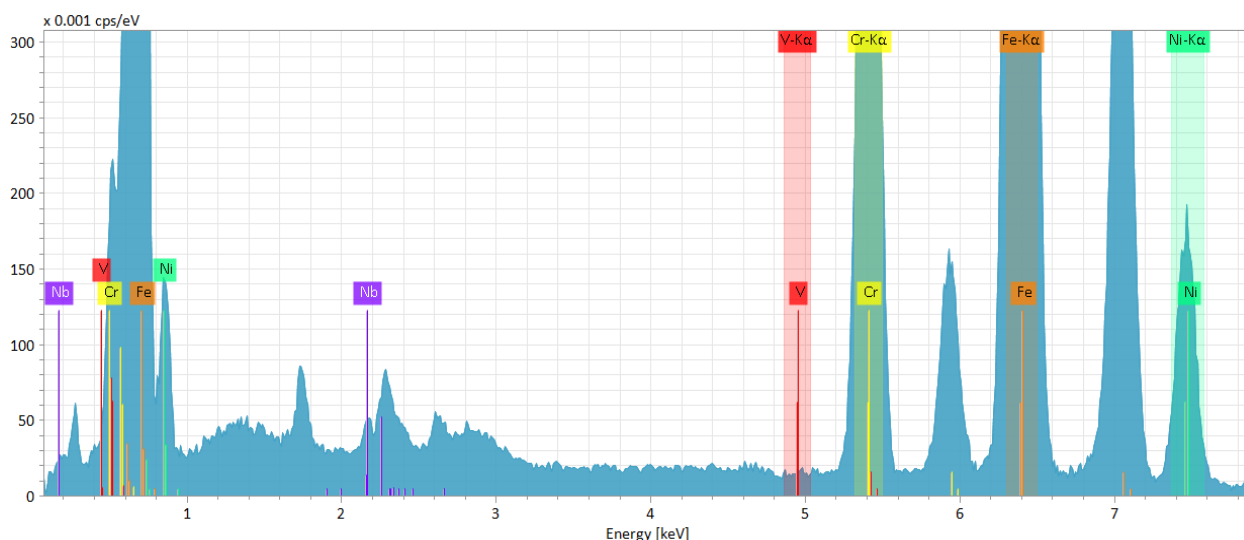


Рисунок 4.18 – Спектр химических элементов на участке микроструктуры (рисунок 4.17) стали состава 6

Отсутствие отдельных карбидов ванадия типа MeC в низкоуглеродистой стали состава 6 может быть обусловлено вытеснением ванадия в твердый раствор за счет образования карбидов NbC и частичным замещением хрома в карбидах типа $Me_{23}C_6$.

Дополнительное легирование молибденом приводит к незначительным изменениям в образовании частиц карбидной фазы. Молибден частично замещает хром (рисунок 4.19) в карбидах типа $Me_{23}C_6$.

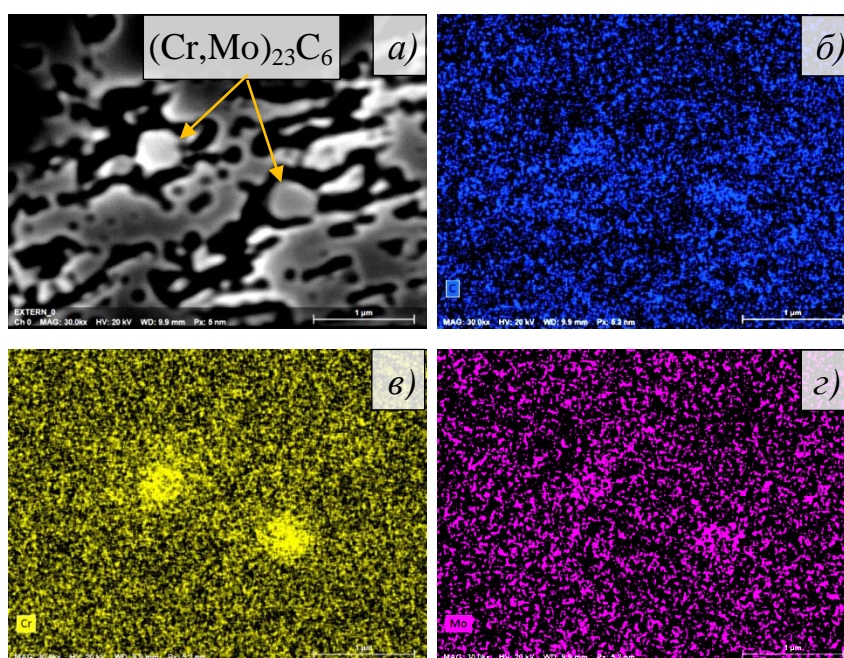


Рисунок 4.19 – Микроструктура (а) и карта распределения С (б), Cr (в) и Мо (г) в стали состава 7 после отпуска при 620 °С

Согласно данным ПЭМ (рисунок 4.20, а, б) подобные карбиды имеют преимущественно многогранную или близкую к равноосной форму, а их размеры варьируются от 0,2 до 0,5 мкм. Микроструктура по данным ПЭМ также включает и карбиды ниобия (рисунок 4.20, в).

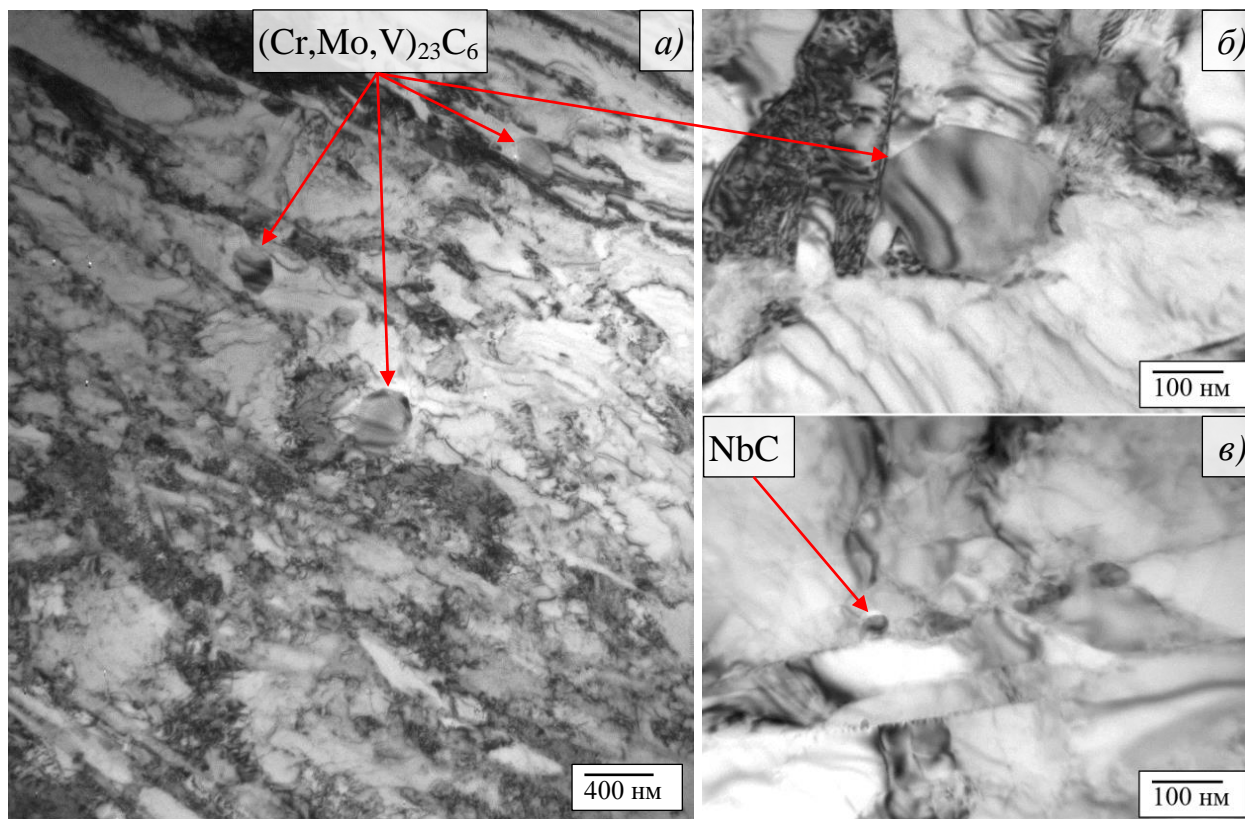


Рисунок 4.20 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и вторичных фаз (б, в) в стали состава 7 после отпуска при 620 °С

Микрорентгеноспектральный анализ комплексных карбидов на основе хрома и молибдена выявил также присутствие в них и ванадия (рисунок 4.21).

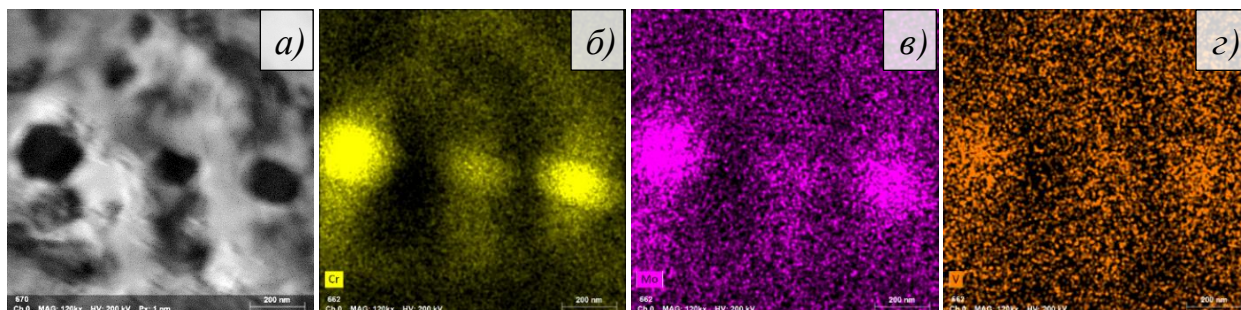


Рисунок 4.21 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карта распределения Cr (б), Mo (в) и V (г) в стали состава 7 после отпуска при 620 °С

Дополнительным подтверждением этому также служит наличие отдельного пика ванадия (рисунок 4.22) на спектре химических элементов.

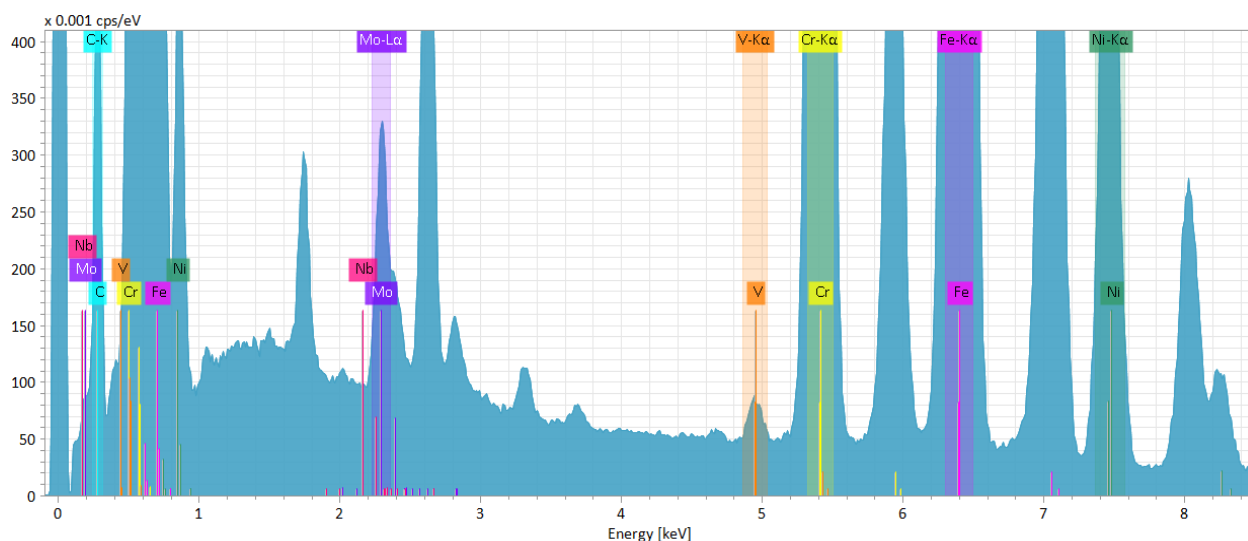


Рисунок 4.22 – Спектр химических элементов на участке микроструктуры (рисунок 4.21) стали состава 7

Микроструктура стали с повышенным содержанием ниобия, включает карбиды на основе хрома и молибдена (рисунки 4.23, 4.24). Данные карбиды имеют вытянутую или близкую к равноосной форму и размеры, варьирующиеся от 0,1 до 0,7 мкм.

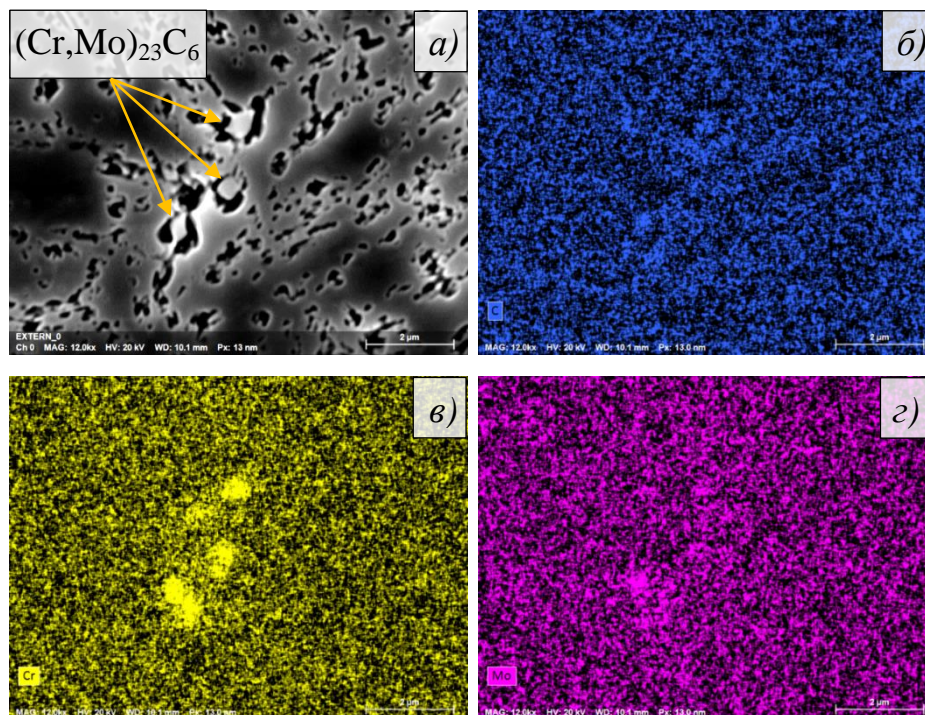


Рисунок 4.23 – Микроструктура (а) и карта распределения С (б), Cr (в) и Мо (г) в стали состава 8 после отпуска при 620 °С

Микроструктура данной стали по данным ПЭМ, как и предыдущих сталей с 15 % хрома, содержит также карбиды ниобия (рисунки 4.24, 4.25), имеющих равноосную форму и размер, варьирующийся от 15 до 55 нм.

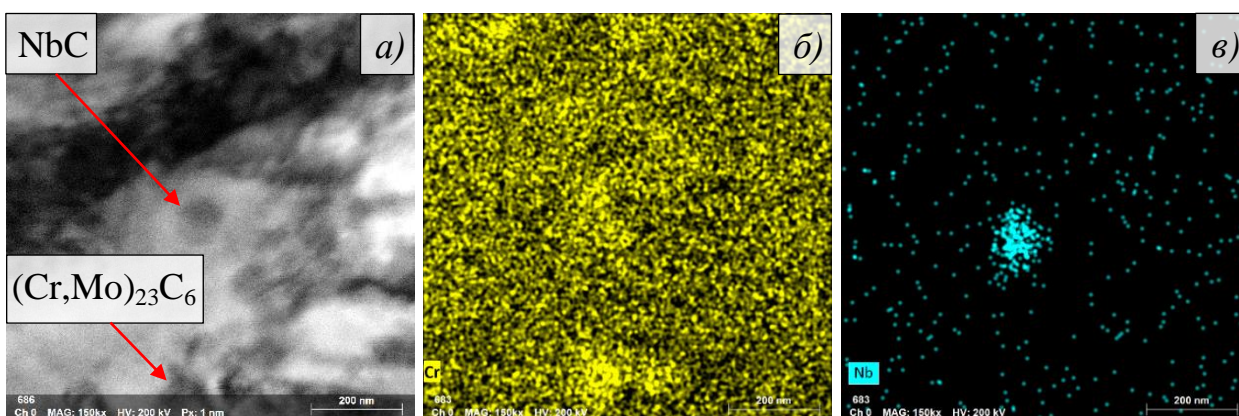


Рисунок 4.24 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карта распределения Cr (б) и Nb (в) в стали состава 8 после отпуска при 620 °С

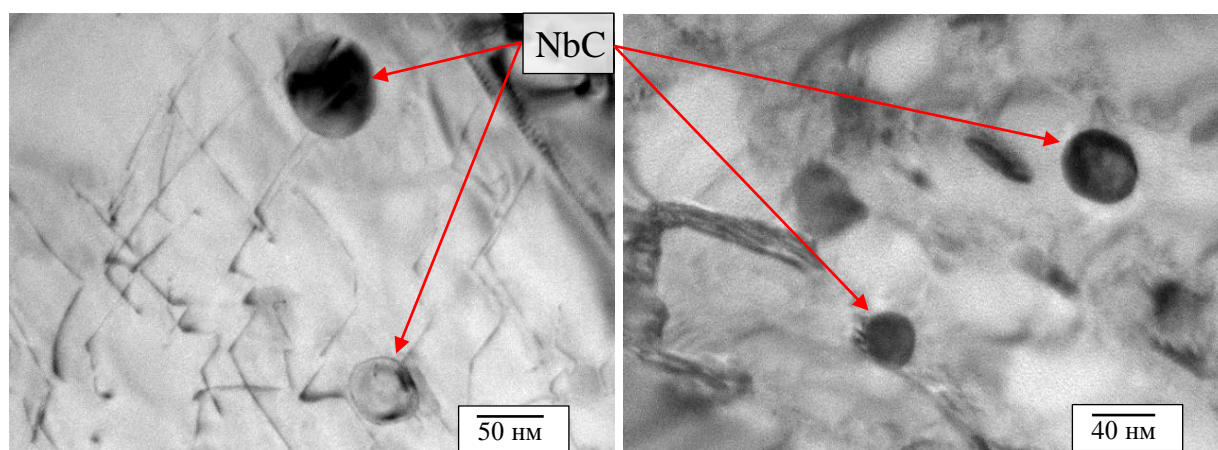


Рисунок 4.25 – Светлопольное изображение микроструктуры в стали состава 8 после отпуска при 620 °С

Наиболее высокое содержание ниобия (0,32 %) в стали с 17% хрома способствует увеличению объемной доли углерода, связанного в карбиды NbC. Следствием этого является частичное выделение частиц карбидной фазы в процессе плавки, и укрупнение до 0,65 мкм (рисунок 4.26).

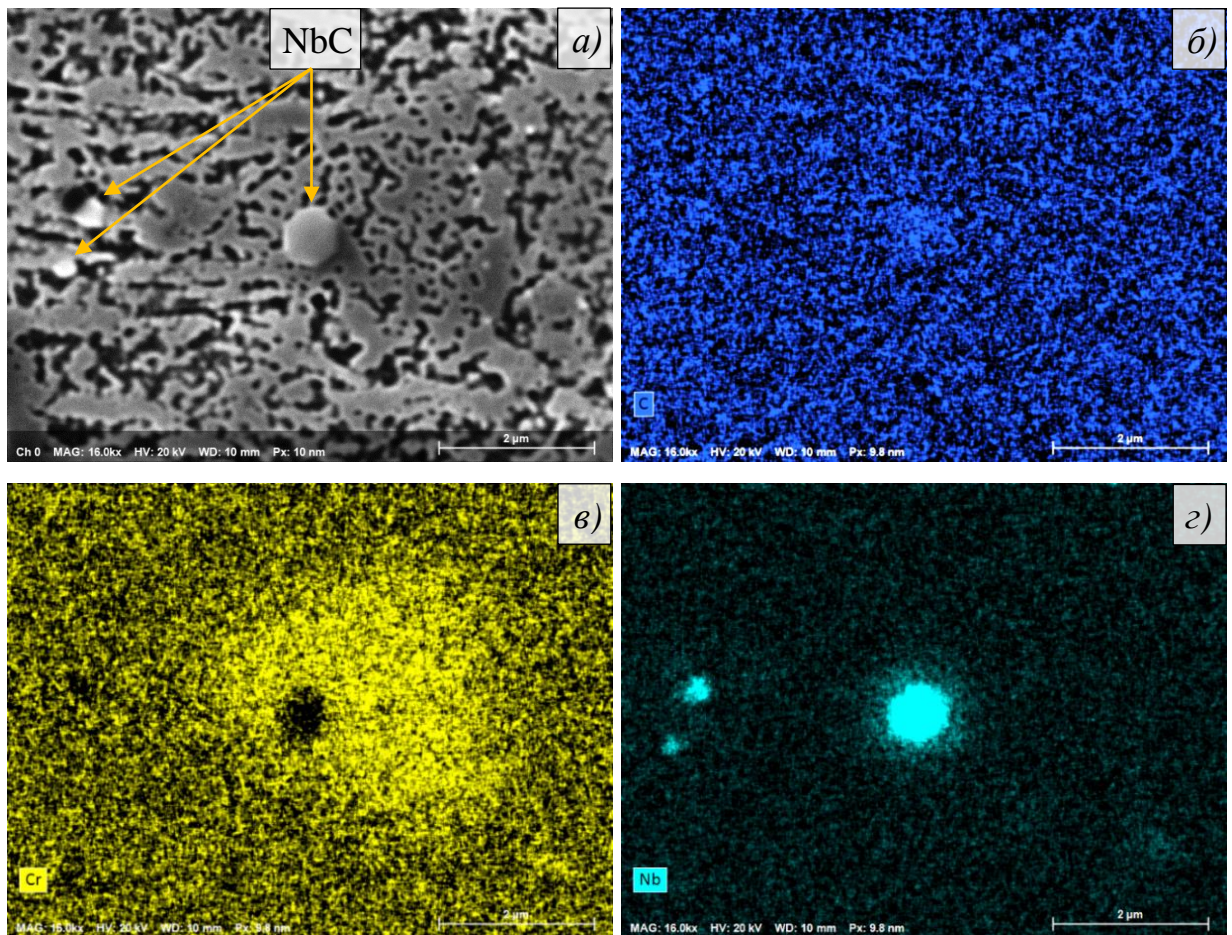


Рисунок 4.26 – Микроструктура (а) и карта распределения С (б), Cr (в) и Nb (г) в стали состава 9 после отпуска при 620 °С

Дополнительное введение в состав стали с 17 % хрома меди в количестве 3,14 % способствовало выделению большого количества высокодисперсных частиц ϵ -Cu вытянутой или равноосной формы (рисунок 4.27). Размеры данных частиц значительно меньше карбидов NbC и находятся в диапазоне от 10 до 50 нм, что затрудняет их анализ посредством энергодисперсионного спектрометра (рисунок 4.28).

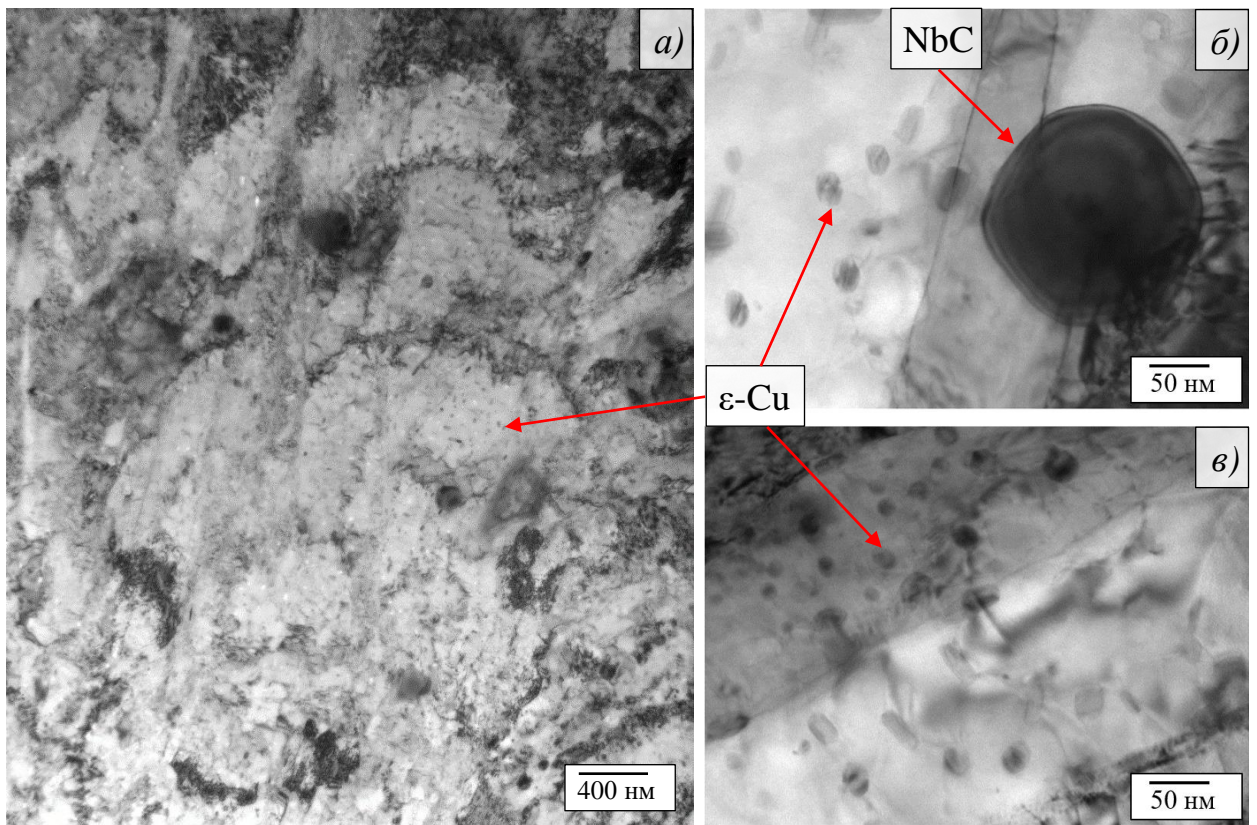


Рисунок 4.27 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и вторичных фаз (б, в) в стали состава 9 после отпуска при 620 °С

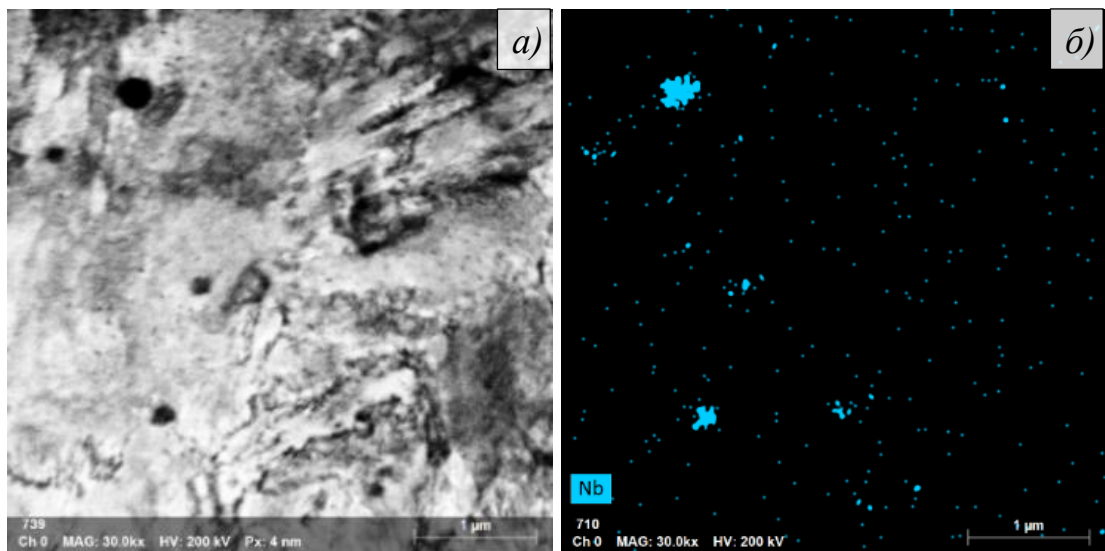


Рисунок 4.28 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карта распределения Nb (б) в стали состава 9 после отпуска при 620 °С

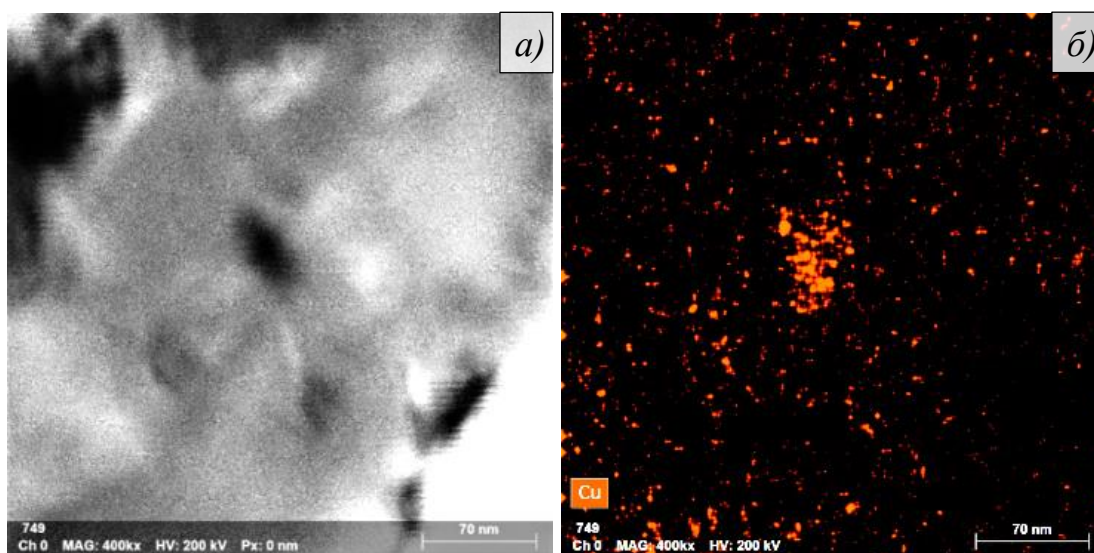


Рисунок 4.29 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карта распределения Cu (б) в стали состава 9 после отпуска при 620 °С

Предположительно образование крупных карбидов ниобия привело к частичному вытеснению хрома в твердый раствор, на что указывает отсутствие карбидов типа $Me_{23}C_6$, размеры которых позволяют определить состав посредством энергодисперсионного спектрометра.

Согласно различным результатам электронной дифракции [141-144], частицы меди сохраняют ОЦК-решетку и когерентность с матрицей на ранних стадиях отпуска (старения). Размер данных зародышей варьируется в зависимости от продолжительности и температуры отпуска и составляет не более 10-12 нм [141, 143]. Повышение температуры и длительности отпуска ускоряет процессы перестаривания меди и приводит к потере когерентности с превращением ОЦК-решетки ϵ -фазы в полукogerентную плотноупакованную метастабильную решетку типа 9R и последующим переходом к ГЦК-решетке. Фазовое превращение сопровождается увеличением размера частиц, наиболее крупные из которых приобретают форму стержней (рисунки 4.27 и 4.29).

Выделение частиц вторичных фаз при отпуске для опытных сталей мартенситного класса с 15-17 % хрома во многом происходит схожим образом, однако различное содержание легирующих элементов оказывает существенное влияние на параметры карбидов (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Параметры частиц вторичных фаз в исследуемых сталях

Состав стали	Тип	Форма	Размер, нм
6	$Cr_{23}C_6$	равноосная / вытянутая	400-1000
	NbC	равноосная	20-60
7	$(Cr, Mo, V)_{23}C_6$	равноосная / многогранная	200-500
	NbC	равноосная	20-60
8	$(Cr, Mo)_{23}C_6$	равноосная / вытянутая	100-700
	NbC	равноосная	15-55
9	NbC	равноосная / многогранная	50-650
	ϵ -Cu	равноосная / вытянутая	10-50

Значительное влияние на параметры карбидов типа $Me_{23}C_6$ оказывает присутствие молибдена и ванадия. Данные элементы способствуют уменьшению среднего размера частиц в среднем на 200-300 мкм, а также оказывают комплексное воздействие на морфологию карбидов, форма которых меняется с вытянутой на близкую к равноосной.

Легирование стали с 17 % хрома ниобием в количестве более 0,3 % привело к существенному укрупнению карбидов NbC, размер которых сопоставим с карбидами типа $Me_{23}C_6$.

Вклад дисперсионного упрочнения карбидами, указанными в таблице 4.4 определяли по механизму Орована (3.3) для сферических некогерентных непорезаемых частиц при допущении равномерного распределения в объеме.

Влияние меди на предел текучести при перестаривании определяется линейной зависимостью, описанной Моттом и Набарро:

$$\sigma = 2G_m X \delta f, \quad (4.1)$$

где G_m – модуль сдвига матрицы (принят равным 75×10^9 Па); X – показатель упругих свойств частицы; δ – параметр несоответствия кристаллических решеток; f – расчетная безразмерная доля частиц. Показатель упругих свойств X представляет собой:

$$X = 3K / [3K + 2E(1 + \nu)], \quad (4.2)$$

где K – объемный модуль частицы (142 ГПа), E – модуль упругости частицы (125 ГПа), ν – коэффициент Пуассона материала частицы (0,34). Параметр несоответствия δ характеризует изменения в параметр решетки на границе двух когерентных фаз и определяется следующим образом:

$$\delta = 2(a_{\text{ч}} - a_{\text{м}})/(a_{\text{ч}} + a_{\text{м}}), \quad (4.3)$$

где $a_{\text{ч}}$ и $a_{\text{м}}$ – параметры решеток частицы (3,615 Å для меди) и матрицы (2,866 Å для α -Fe) соответственно.

Предельное влияние (при допущении сферической формы и равномерного распределения) на предел текучести, рассчитанное согласно механизмам Орована и Мотта-Набарро, представлено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Эффект дисперсионного упрочнения частицами вторичных фаз

Состав стали	Тип	f^1	$\Delta\sigma_{0,2}$, МПа
6	Cr_{23}C_6	$1,15 \times 10^{-2}$	4,1
	NbC	$5,9 \times 10^{-4}$	49
7	$(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{V})_{23}\text{C}_6$	$1,21 \times 10^{-2}$	8,8
	NbC	$6,9 \times 10^{-4}$	51
8	$(\text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$	$1,21 \times 10^{-2}$	6,6
	NbC	$1,43 \times 10^{-3}$	87
9	NbC	$3,51 \times 10^{-3}$	25
	ε -Cu	2,57	50
¹⁾ при условии их выделения в полном объеме			

Наибольший эффект дисперсионного упрочнения для мартенситных сталей с 15 % хрома оказывает карбид ниобия, известный положительным влиянием на механические свойства [32, 33, 46-49]. Карбиды типа Me_{23}C_6 , средний размер которых превышает 0,35 мкм, при условии выделения в полном объеме практически не участвуют в дисперсионном упрочнении.

Упрочнение стали с 17 % хрома, несмотря на высокое содержание ниобия, происходит в большей степени за счет выделения дисперсных частиц меди,

практически нерастворимой (менее 0,3 % при 650 °С) в ОЦК решетке [32, 36, 143].

Различное содержание легирующих элементов также оказывает влияние на фазовый состав мартенситных сталей с 15-17 % хрома. Наименее легированная карбидообразующими элементами сталь отличается интенсивным образованием ревертированного аустенита в интервале температур отпуска от 590 до 620 °С (рисунок 4.30). Нагрев в межкритический интервал температур приводит к дестабилизации ревертированного аустенита и превращению его подавляющего количества в «свежий» мартенсит.

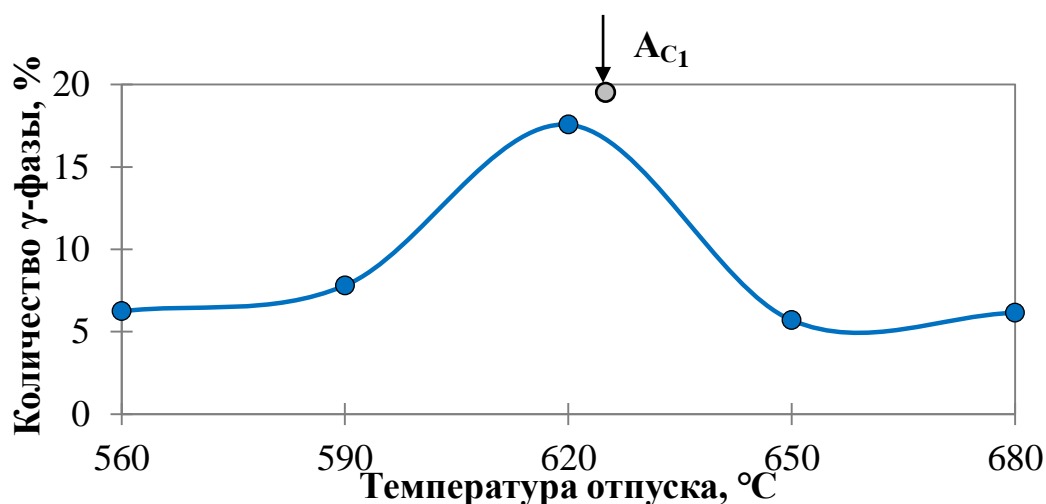


Рисунок 4.30 – Влияние температуры отпуска на содержание γ -фазы в стали состава б

Легирование молибденом смещает точку A_{C1} в область более высоких температур и приводит к уменьшению количества как остаточного, так и ревертированного аустенита, однако изменение фазового состава сохраняет схожую с предыдущей сталью последовательность (рисунок 4.31).

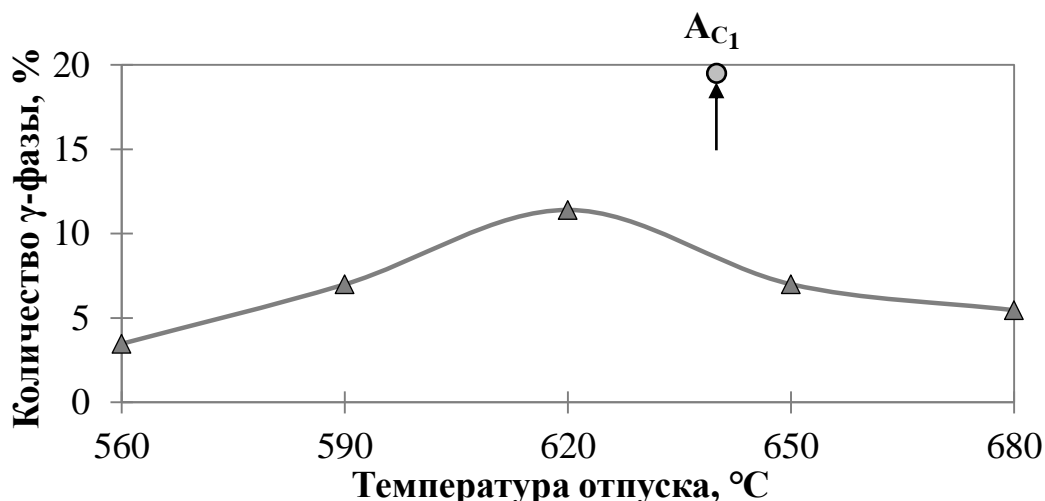


Рисунок 4.31 – Влияние температуры отпуска на содержание γ -фазы в стали состава 7

Замена ванадия повышенным содержанием ниобия в присутствии молибдена дополнительно увеличивает температуру начала фазовых превращений (A_{C1}) и уменьшает количество углерода в твердом растворе. Этим обусловлено отсутствие процессов интенсивного образования ревертированного аустенита (рисунок 4.32), характерного для прочих опытных сталей с 15 % хрома.

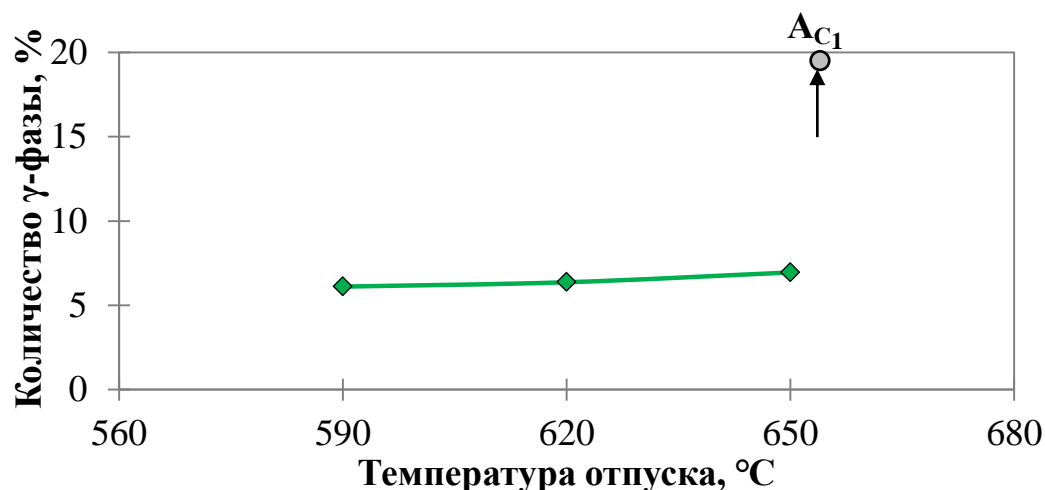


Рисунок 4.31 – Влияние температуры отпуска на содержание γ -фазы в стали состава 8

Легирование 17 % хрома в комплексе с 0,3 % ниобия препятствует образованию в стали ревертированного аустенита. Вместе с этим высокое содержание меди, оказывающей благоприятное влияние на процессы диффузии

никеля, способствует сохранению остаточного аустенита в большем количестве, чем в сталях с 15 % хрома (рисунок 4.32).

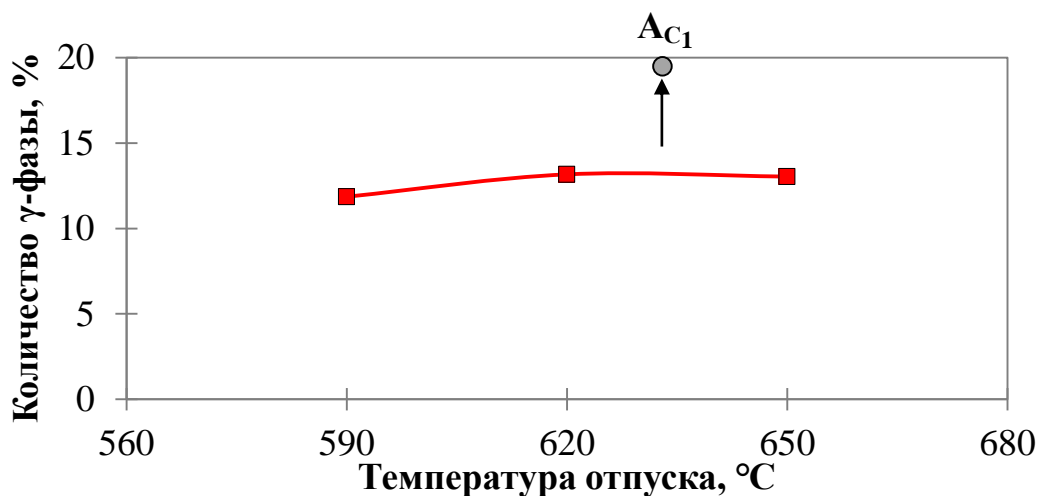


Рисунок 4.32 – Влияние температуры отпуска на содержание γ-фазы в стали состава 9

Влияние вторичных фаз и ревертированного аустенита на предел текучести и относительное удлинение мартенситных сталей с 15-17 % хрома после отпуска при 590 и 620 °C приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Влияние частиц вторичных фаз и ревертированного аустенита на механические свойства опытных сталей с 15-17 % хрома

Состав стали	T _{отп} , °C	σ _{0,2}	Δσ _{0,2 д.у.} ¹⁾	δ	γ _{рев}
		МПа		%	
6	590	933	-	17	1,6
	620	758	53	19,5	11,3
7	590	910	-	16,5	3,5
	620	817	60	17,5	7,9
8	590	984	-	18	-
	620	850	93	19	0,3
9	590	981	-	16,5	-
	620	898	75	16	1,3

¹⁾ при условии выделения частиц карбидной фазы в полном объеме

Наименее легированная сильными карбидообразующими элементами сталь с 15 % хрома в большей степени подвержена разупрочнению при увеличении температуры отпуска с 590 до 620 °С, что коррелирует с минимальным эффектом дисперсионного упрочнения, среди прочих опытных сталей. Интенсивному разупрочнению при незначительном повышении пластичности также способствует образование метастабильного ревертированного аустенита.

Введение в состав молибдена позволило увеличить стойкость к разупрочнению и уменьшить содержание аустенита, при незначительном снижении относительного удлинения.

Замещение ванадия повышенным содержанием ниобия в комплексе с молибденом обеспечило наиболее рациональное сочетание механических свойств в диапазоне температур отпуска от 590 до 620 °С.

Наиболее высокая стойкость к разупрочнению стали с 17 % хрома в интервале температур отпуска от 590 до 650 °С является следствием выделения большого числа карбидов NbC и частиц ϵ -Cu. Обратной стороной высокой концентрации частиц вторичных фаз является наименьшая, среди прочих мартенситных сталей с 15-17 % хрома, ударная вязкость.

4.3 Выводы к главе 4

1. Мартенситное превращение в стали различных составов с 15 % хрома протекает в интервале температур от 140 °С до 60 °С и ниже, чему способствует легирование сильными карбидообразующими элементами (Mo, V, Nb). Повышенное содержание легирующих элементов, в особенности меди, в стали с 17 % хрома также уменьшает температуру M_H ниже 100 °С и M_K ниже 30 °С, что приводит к сохранению в микроструктуре до 13% остаточного аустенита.

2. Вторичное твердение после отпуска в интервале температур от 530 до 620 °С в зависимости от состава стали указывает на дисперсионное упрочнение за счет выделения карбидов, преимущественно NbC. Легирование стали с 17 % хрома медью обеспечивает дисперсионное упрочнение в интервале температур отпуска от 440 до 500 °С за счет выделения частиц ϵ -Cu.

3. Отпуск сталей с 15-17 % хрома в интервале температур от 560 до 680 °С обеспечивает высокую прочность ($\sigma_B \geq 960$ МПа), ударную вязкость ($KCV^{40^\circ C} \geq 80$ Дж/см²) и относительное удлинение ($\delta \geq 15$ %). Наиболее значительное влияние варьирование температуры отпуска оказывает на предел текучести. Микролегированная ванадием и ниобием сталь с 15 % хрома после отпуска при 560 и 590 °С имеет предел текучести выше 930 МПа. Однако повышение температуры до 620 °С приводит к его снижению на 175 МПа, затрудняя достижение запаса более 35 МПа в интервале требуемых значений от 758 до 965 МПа. Легирование молибденом увеличивает стойкость к разупрочнению, но вместе с этим препятствует достижению предела текучести выше 920 МПа. Замена ванадия повышенным содержанием ниобия обеспечивает после отпуска при 590 и 620 °С наиболее рациональное сочетание прочностных свойства ($\sigma_B \geq 985$ МПа; $\sigma_{0,2} \geq 850$ МПа), пластичности ($\delta \geq 18$ %) и ударной вязкости ($KCV^{40^\circ C} \geq 120$ Дж/см²). Наиболее высоколегированная сталь с 17 % хрома после отпуска в интервале от 590 до 650 °С уступает стали с 15 % хрома различного состава в пластичности ($\delta < 17\%$) и ударной вязкости ($KCV^{40^\circ C} < 115$ Дж/см²), но превосходит по прочности на 30-50 МПа.

4. Микроструктура стали с 15 % хрома различного состава помимо мартенситных реек включает также карбиды типов $Me_{23}C_6$ и MeC . Основу карбидов первого типа составляет хром, который может быть частично замещен молибденом и ванадием. Вытеснение атомов хрома в твердый раствор за счет более сильных карбидообразующих элементов способствует измельчению карбидов типа $Me_{23}C_6$ в среднем на 200-300 мкм и изменению формы с вытянутой на более равноосную. Средний размер карбидов MeC на основе ниобия находится в диапазоне от 20 до 60 нм, обеспечивая дисперсионное упрочнение. Согласно механизму Орована вклад упрочнения частицами NbC варьируется от 49 до 87 МПа в зависимости от состава стали с 15 % хрома. Микроструктура стали с 17 % хрома отличается значительным укрупнением (до 650 мкм) части карбидов NbC , а также включает большое количество частиц $\epsilon-Cu$, вследствие низкой растворимости меди в ОЦК-решетке (менее 0,3 %). Согласно механизму Мотта-

Набарро вклад упрочнения частицами ϵ -Cu после отпуска при 620 °C составляет 50 МПа.

6. Отпуск стали с 15 % хрома, микролегированной ванадием и ниобием, при 620 °C вблизи точки A_{C1} приводит к образованию метастабильного ревертированного аустенита в количестве 11,3 %, чем и обусловлено значительное падение предела текучести. Введение в состав молибдена снижает количество ревертированного аустенита, доля которого не превышает 7,9 %. Замена ванадия ниобием смещает температуру начала фазовых превращений (A_{C1}) выше 650 °C и препятствует образованию ревертированного аустенита при отпуске. Сталь с 17 % хрома отличается повышенным содержанием остаточного аустенита (до 13 %), что обусловлено положительным влиянием меди на диффузию никеля.

7. Установлено, что при содержании 15 % хрома и 5 % никеля сталь сохраняет преимущественно мартенситную микроструктуру и обладает высоким комплексом механических свойств в широком интервале. Для подавления процессов образования ревертированного аустенита при отпуске вблизи A_{C1} и упрочнения дисперсионными частицами целесообразно комплексное легирование молибденом и микролегирование ниобием. Легирование медью также обеспечивает дисперсионное упрочнение частицами ϵ -Cu, однако высокая температура отпуска значительно снижает положительный эффект. Отсутствие в микроструктуре следов δ -феррита, предположительно, позволяет увеличить содержание хрома до 17 % при сохранении никеля в пределах 5,5 %.

ГЛАВА 5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛЕЙ С 15-17 % ХРОМА

5.1 Коррозионная стойкость двухфазной стали с 15 % хрома

Автоклавным испытаниям на стойкость к высокотемпературной углекислотной коррозии подвергали образцы из мартенситной стали с 13 % хрома и аустенито-мартенситной стали с 15 % хрома в состоянии термической обработки по режимам, указанным в таблице 3.9. Скорость равномерной коррозии в статическом режиме определяли по потере массы на единицу площади поверхности образца после выдержки в испытываемой среде в условиях отсутствия признаков локальной коррозии (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Сопротивление исследуемых сталей углекислотной коррозии

Состав стали	Фазовый состав	Скорость коррозии мм/год	Среднее значение, мм/год	Наличие / отсутствие питтингов
1	100 % α'	$8,0 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	нет
		$8,1 \times 10^{-3}$		нет
		$9,9 \times 10^{-3}$		нет
		$7,5 \times 10^{-3}$		нет
2	89,3 % α' + 10,7 % γ	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	нет
		$1,1 \times 10^{-3}$		нет
		$1,0 \times 10^{-3}$		нет
		$1,4 \times 10^{-3}$		нет
Параметры среды: водный р-р 5% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH + CH ₃ COONa; T = 150 °C, P _{CO₂} = 3 МПа, P _{общ} = 5 МПа, pH от 3 до 4, время выдержки 720 ч				

Превосходство более высокопрочной аустенито-мартенситной стали над мартенситной в сопротивлении высокотемпературной углекислотной коррозии главным образом обусловлено повышенным содержанием хрома и молибдена.

Помимо различного содержания легирующих элементов, положительное влияние оказывают фазовый состав и микроструктура материала. Предположительно, присутствие в стали с 15 % хрома высокостабильного аустенита в виде межреечных прослоек улучшает сопротивление локальной коррозии, уменьшая степень обеднения по хрому, возникшего вследствие образования большого числа карбидов типа $Me_{23}C_6$, также расположенных преимущественно вдоль мартенситных реек [145-147]. Таким образом, аустенито-мартенситная сталь с 15 % хрома показала высокую стойкость к высокотемпературной углекислотной коррозии (менее $1,5 \times 10^{-3}$ мм/год).

5.2 Коррозионная стойкость мартенситных сталей с 15-17 % хрома

Предполагается, что высокохромистые стали мартенситного класса с пределом прочности более 860 МПа и пределом текучести более 760 МПа, должны иметь высокую коррозионную стойкость при воздействии различных модельных сред, содержащих диоксид углерода, в широком диапазоне температур и высоком давлении.

При проведении коррозионных испытаний в динамическом режиме варьировали следующие параметры среды: общее давление, парциальное давление CO_2 , температура и степень минерализации водного раствора. Помимо испытаний в водном растворе, также исследовали влияние неорганических кислот в условиях «влажного» CO_2 в газовой фазе.

Режимы термической обработки мартенситных сталей с 15-17 % хрома, обеспечивающие вышеуказанные механические свойства по нижней границе значений, приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Режимы термической обработки сталей мартенситного класса с 15-17 % хрома

Состав стали	Режим термообработки, °С	
	Закалка	Отпуск
6	960 (30 мин, воздух)	620 (1,5 ч)
7	980 (30 мин, воздух)	620 (1,5 ч)
8	980 (30 мин, воздух)	620 (1,5 ч)
9	1030 (30 мин, воздух)	650 (1,5 ч)

Помимо высокопрочных сталей мартенситного класса с 15-17 % хрома коррозионную стойкость в качестве материала сравнения также испытаниям подвергали мартенситную сталь с 13 % хрома (состав 1) при сопоставимом уровне механических свойств. Первым шагом стало изучение влияния температуры испытания при среднем уровне минерализации (5-10 г/л) и прочих постоянных параметрах среды (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Влияние температуры на скорость равномерной коррозии сталей мартенситного класса с 13-17 % хрома

Состав стали	Средняя скорость равномерной коррозии, мм/год		
	40 °С	90 °С	150 °С
Мартенситная сталь с 13 % Cr			
1	0,002	0,002	0,130
Мартенситные стали с 15 % Cr			
6	0,010	0,002	0,016
7	0,007	0,003	0,014
8	0,001	0,002	0,016
Мартенситная сталь с 17 % Cr			
9	0,008	0,003	0,009
Параметры среды: объем водного р-ра 4 л, 10 г/л NaCl+ 0,75 г/л HCO ₃ ⁻ ; скорость потока 1 м/с, P _{CO₂} = 17,46 МПа, P _{общ} = 17,63 МПа, время выдержки 240 ч			

Увеличение содержания хрома оказывает значительное влияние на изменение коррозионной стойкости по мере повышения температуры испытаний. Мартенситная сталь с 13 % хрома сохраняет низкую скорость равномерной коррозии, однако при 150 °С происходит критическое увеличение от 0,002 до 0,130 мм/год. Для более высокохромистых сталей увеличение температуры от 40 до 90 °С может привести к незначительному уменьшению скорости коррозии 0,010 до 0,002 мм/год. Скорость равномерной коррозии при 150 °С для мартенситных сталей с 15-17 % хрома незначительно возрастает, однако сохраняется в пределах 0,016 мм/год, что в 8 раз меньше скорости коррозии мартенситной стали с 13 % хрома.

После коррозионных испытаний при 150 °С поверхность образцов мартенситных сталей с 15-17 % хрома имеет незначительное количество локальных проявлений коррозии в виде язв (рисунок 5.1), глубина которых не превышает 10 мкм, а диаметр варьируется от 10 до 55 мкм.

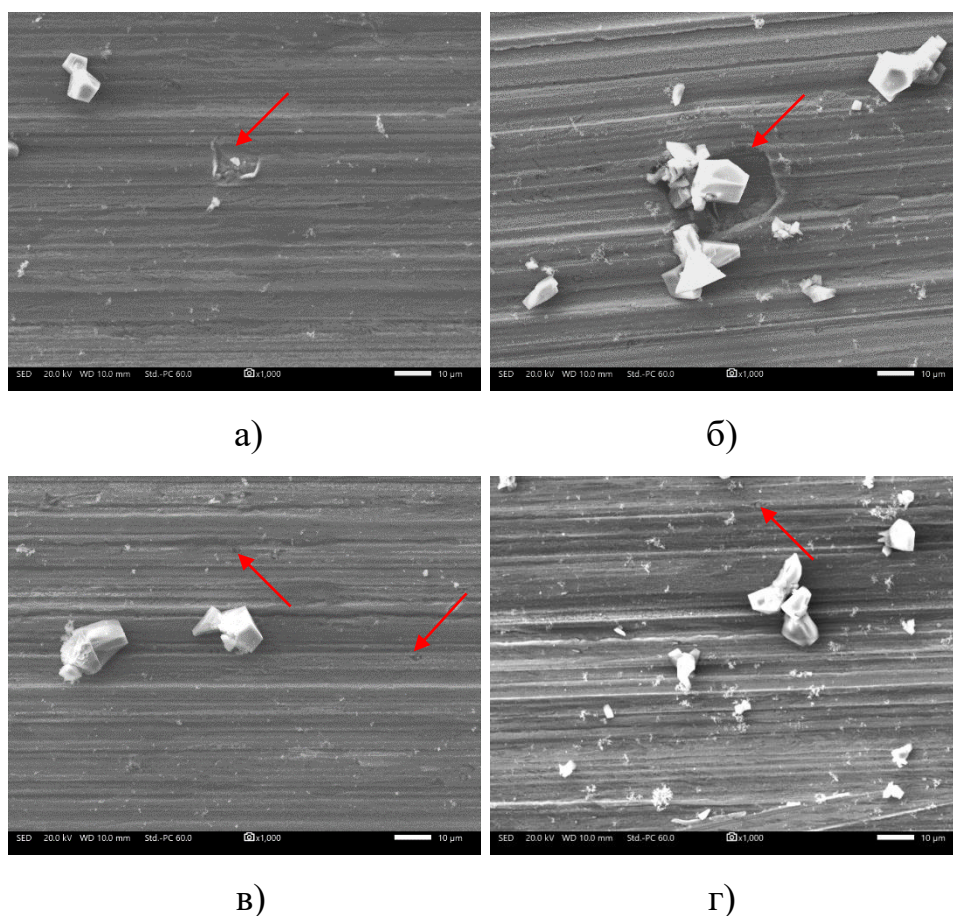


Рисунок 5.1 – Поверхность образцов из стали составов 6 (а), 7 (б), 8 (в) и 9 (г) после автоклавных испытаний при 150 °С

Следующим параметром варьировали степень минерализации водного раствора при постоянной температуре 90 °С. Влияние минерализации на скорость развития углекислотной коррозии неоднозначно и имеет двойкий эффект. Повышение концентрации растворенной соли может привести к снижению растворимости CO₂, тем самым уменьшая скорость коррозии. Обратной стороной является более активное разрушение пассивирующей пленки хлорид-ионами [148-150]. Влияние степени концентрации NaCl на изменение скорости равномерной коррозии приведено в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Влияние степени минерализации на скорость равномерной коррозии сталей мартенситного класса с 13-17 % хрома

Состав стали	Средняя скорость равномерной коррозии, мм/год			
	10 г/л NaCl	50 г/л NaCl	200 г/л NaCl	360 г/л NaCl
Мартенситная сталь с 13 % Cr				
1	0,002	0,004	0,031	0,027
Мартенситные стали с 15 % Cr				
6	0,002	0,004	0,002	0,010
7	0,003	0,004	0,001	0,011
8	0,002	0,004	0,001	0,014
Мартенситная сталь с 17 % Cr				
9	0,003	0,005	0,001	0,008
Параметры среды: объем водного р-ра 4 л, 0,75 г/л HCO ₃ ⁻ ; T = 90 °С, P _{CO₂} = 17,46 МПа, P _{общ} = 17,63 МПа, скорость потока 1 м/с, время выдержки 240 ч				

Наиболее существенному влиянию степени минерализации подвержена сталь с 13 % хрома, скорость равномерной коррозии которой при повышении концентрации NaCl от 10 до 200 г/л возрастает с 0,002 г/л до 0,031 г/л, а глубина локальных язв увеличивается от 3 до 50 мкм. Последующее изменение концентрации до 360 г/л не приводит к дальнейшему ускорению углекислотной коррозии, что может быть связано с уменьшением растворимости CO₂.

Мартенситные стали с 15 % хрома практически не подвержены равномерной коррозии при концентрации NaCl от 10 до 200 г/л, сохраняя скорость в пределах 0,004 мм/год, а дальнейшее повышение концентрации до 360 г/л приводит к незначительному росту скорости до 0,008-0,014 мм/год. Глубина локальных язв на поверхности образцов из сталей с 15 % хрома варьируется от 3 до 23 мкм вне зависимости от степени минерализации. Также на поверхности наблюдаются продукты коррозии в виде гидрокарбоната натрия и хлора (рисунок 5.2, таблица 5.5).

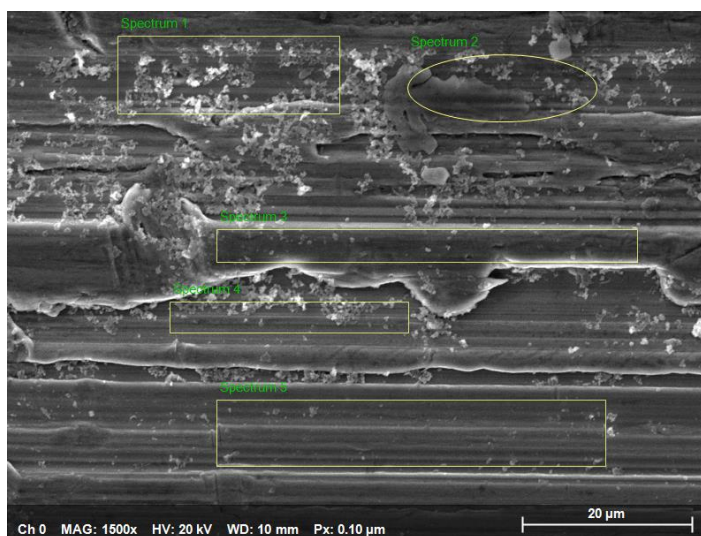


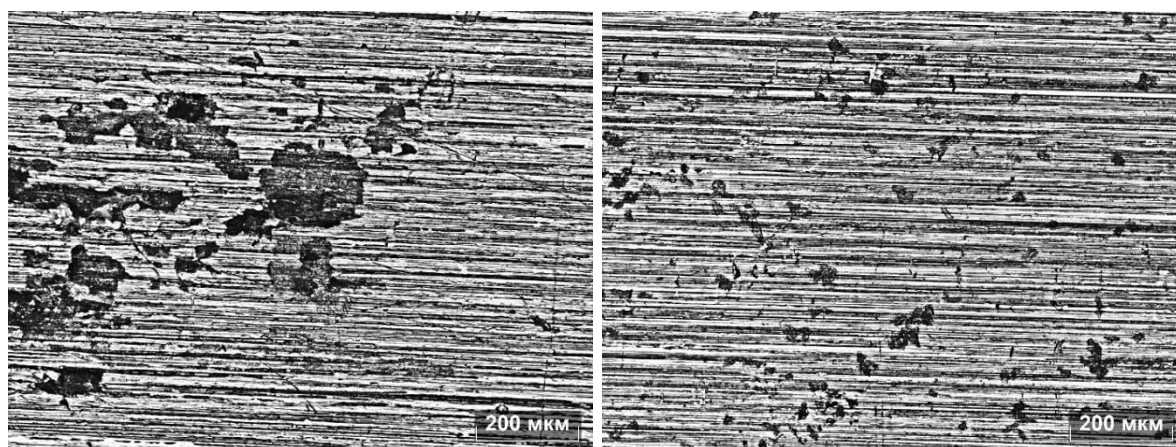
Рисунок 5.2 – Поверхность образца из стали состава 8 после автоклавных испытаний при концентрации NaCl 10 г/л

Таблица 5.5 – Состав спектров участков микроструктуры (рисунок 5.2)

№ спектра	Содержание химических элементов, %						
	Fe	C	Cr	Ni	O	Na	Cl
1	72,33	4,47	15,55	3,52	2,83	1,06	0,24
2	61,46	3,48	12,84	3,20	1,36	12,10	5,56
3	72,60	4,24	15,42	4,53	2,66	0,42	0,13
4	74,19	4,72	14,55	4,24	1,75	0,42	0,13
5	76,31	3,41	15,20	4,36	0,55	0,16	0,01

Мартенситная сталь с 17 % хрома также практически не подвержена равномерной коррозии вне зависимости от степени минерализации. При этом отмечается положительное влияние увеличения концентрации NaCl на стойкость

к локальной коррозии, что выражается в уменьшении глубины язв от 9 мкм (50 г/л) до 3-5 мкм (360 г/л). Также при повышении степени минерализации от 50 г/л до 200 г/л наблюдается уменьшение площади язв (рисунок 5.3).



а)

б)

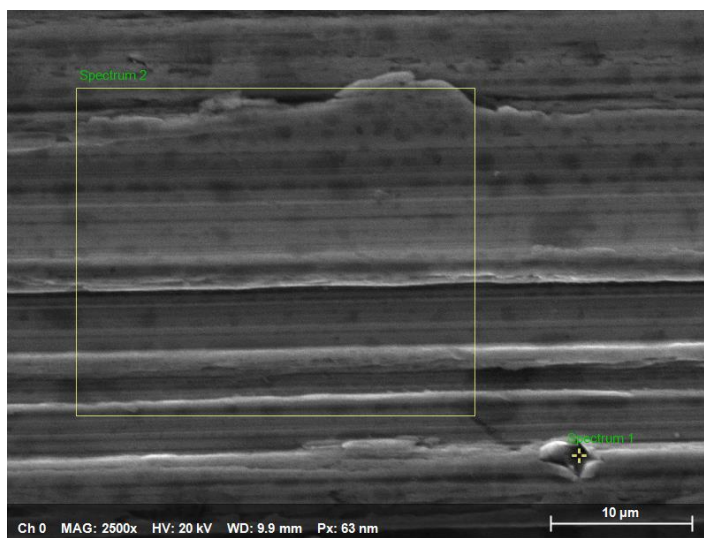
Рисунок 5.3 – Поверхность образцов из мартенситной стали с 17 % хрома после автоклавных испытаний при концентрации NaCl 50 г/л (а) и 200 г/л (б)

Также на трех сталях с различным содержанием хрома испытывали в модельных средах, имитирующих воздействие неорганических кислот в концентрации 100 ppmv. Условия и результаты испытаний приведены в таблице 5.6.

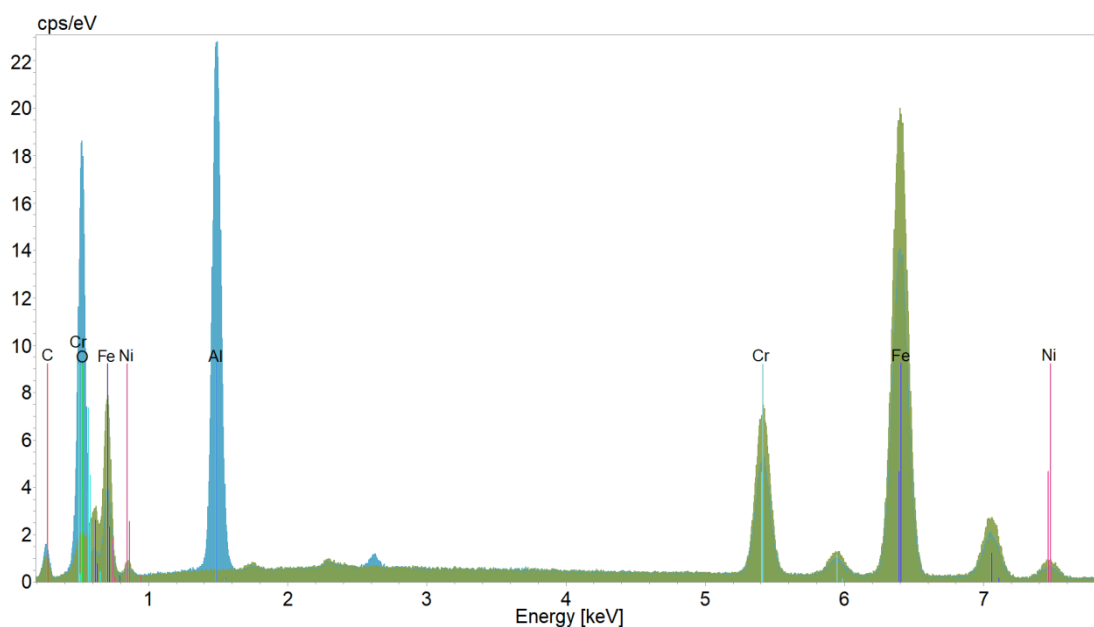
Таблица 5.6 – Влияние концентрации кислот на скорость равномерной коррозии сталей мартенситного класса с 13-17 % хрома

Материал	Средняя скорость равномерной коррозии, мм/год	
	HNO ₃ , 100 ppmv	HNO ₃ +H ₂ SO ₃ , 100 ppmv
Мартенситная сталь с 13 % хрома состава 1	0,003	0,012
Мартенситная сталь с 15 % хрома состава б	0,002	0,001
Мартенситная сталь с 17 % хрома состава 9	0,006	0,002
Параметры среды: P _{CO₂} = 8,1 МПа, P _{общ} = 8,1 МПа, T = 40 °С, время выдержки 168 ч		

Исследуемые стали имеют низкую скорость равномерной коррозии как в присутствии азотной кислоты, так и при совместном ее воздействии с сернистой кислотой. Этому отчасти способствовали невысокие, в сравнении с предыдущими испытаниями, параметры температуры и давления. После испытаний в среде, содержащей HNO_3 , поверхность образцов из мартенситных сталей с 15 и 17 % хрома содержит оксиды алюминия (рисунок 5.4, спектр 1) и карбонаты кальция (рисунок 5.5, спектр 1).

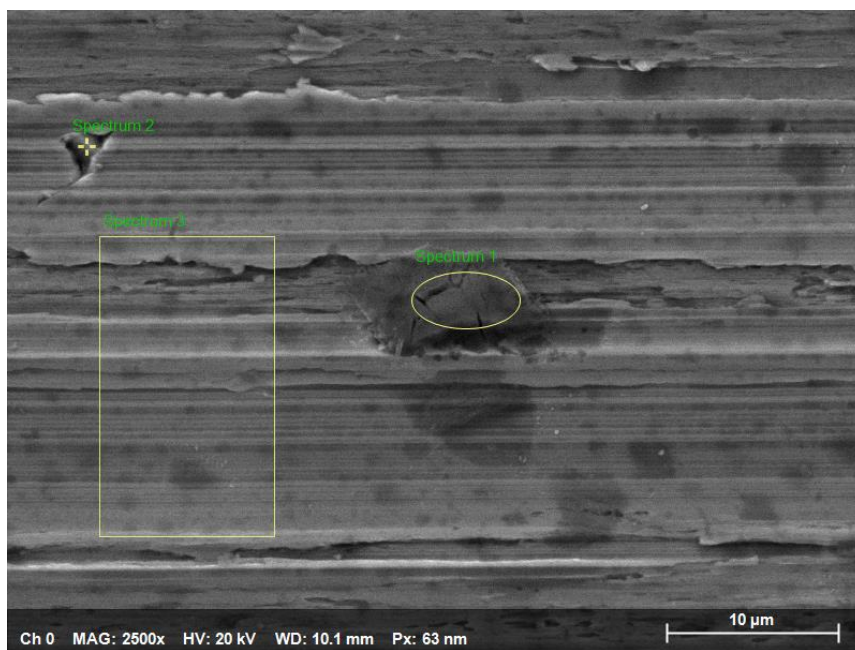


а)

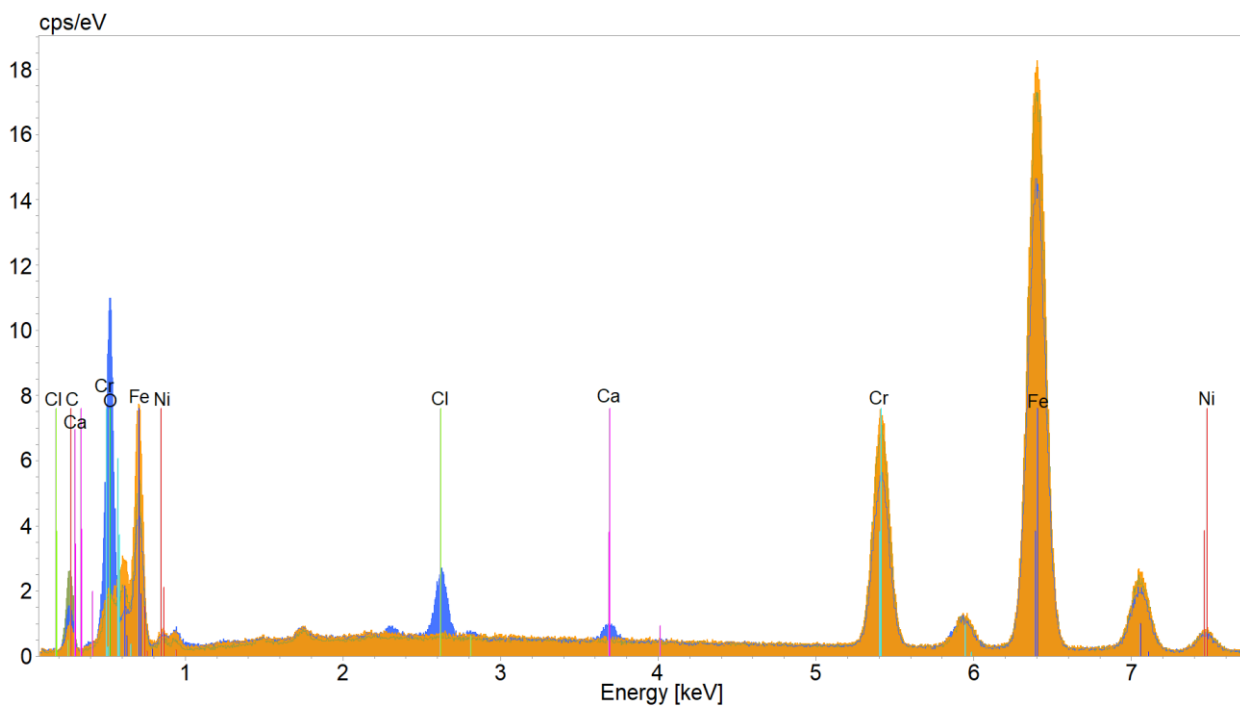


б)

Рисунок 5.4 – Спектр химических элементов (а) различных участков поверхности (б) образца из стали с 15 % хрома состава 6 после автоклавных испытаний в среде HNO_3



a)

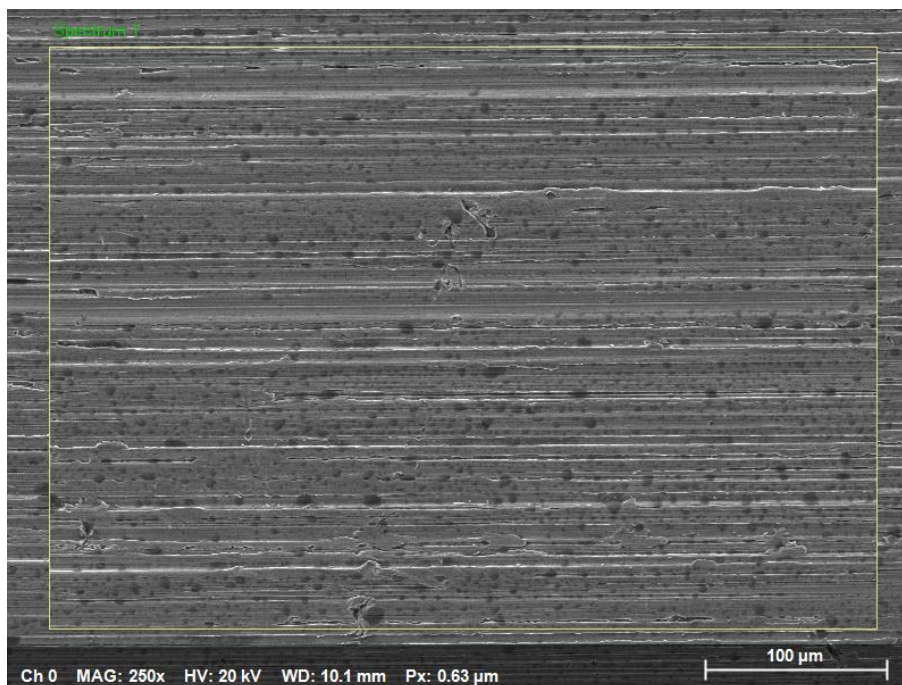


б)

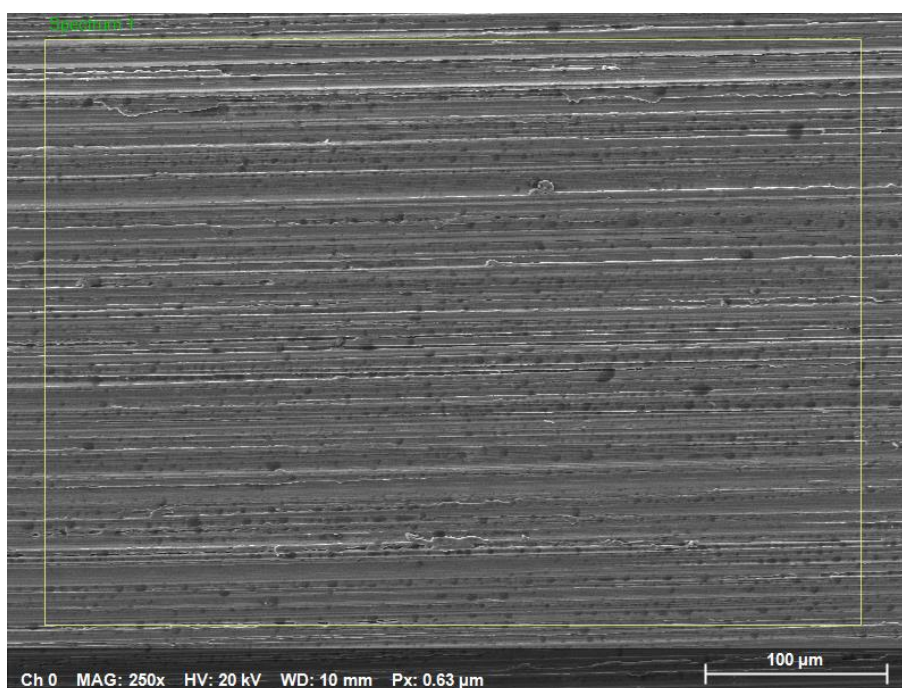
Рисунок 5.5 – Спектр химических элементов (а) различных участков поверхности (б) образца из стали с 17 % хрома состава 9 после автоклавных испытаний в среде HNO_3

Мартенситные стали до 15 и 17 % хрома практически не подвержены локальной коррозии в моделируемых кислотосодержащих средах, на что указывает глубина единичных язв, не превышающая 3 мкм.

Вместе с этим поверхность образца из стали с 15 % хрома включает большее количество контрастных участков свидетельствующих о зарождении локальных язв (рисунок 5.6), а также отличается повышенной концентрацией серы в сравнении с образцом из стали с 17 % хрома (таблица 5.7).



а)



б)

Рисунок 5.6 – Поверхность образцов из сталей с 15 % (а) и 17 % (б) хрома после автоклавных испытаний в среде $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$

Таблица 5.7 – Состав спектров участков поверхности образцов (рисунок 5.6)

Материал	Содержание химических элементов, %						
	Fe	C	Cr	Ni	Cu	O	S
Сталь состава 6 с 15 % Cr	74,08	4,33	14,46	4,51	-	2,31	0,31
Сталь состава 9 с 17 % Cr	71,88	3,98	15,86	3,73	2,83	1,67	0,05

Мартенситные стали с содержанием хрома от 13 до 17 % показали высокую стойкость к развитию равномерной коррозии в присутствии оксидов серы (IV) SO₂ и азота (IV) NO₂.

Коррозионной стойкости стали с 13 % хрома способствуют никель, улучшающий сопротивление в серной кислоте, и молибден, обладающий высокой пассивирующей способностью [151].

Мартенситные стали с 15 и 17 % хрома имеют более высокое сопротивление коррозии в присутствии оксидов серы (IV) SO₂ и азота (IV) NO₂ в сравнении с менее легированной сталью с 13 % хрома.

Для стали с 15 % хрома частично это связано с более высоким содержанием никеля. Увеличению стабильности пассивной пленки также может способствовать ревертированный аустенит, имеющий повышенную концентрацию никеля и более высокий поверхностный потенциал [152, 153].

Микроструктура стали с 17 % хрома включает значительное количество частиц вторичных фаз, размеры которых могут достигать более 0,5 мкм (NbC), так и не превышать 50 нм (ϵ -Cu). Карбиды облегчают развитие локальной коррозии, создавая микрогальваническую пару, где выступают в качестве катода, а мартенсит является анодом.

Медь, напротив, может оказывать положительное влияние на сопротивление коррозии, в особенности в серосодержащих средах [36, 154]. Пассивная пленка обнажает частицы ϵ -Cu, что приводит к их растворению на начальной стадии коррозии. Вследствие этого происходит окисление окружающих участков матрицы с последующим образованием оксидной шпинели FeCr₂O₄, улучшая пассивное состояние поверхности [151, 155].

Определение потенциала питтингообразования электрохимическим методом при температуре 40 °С и парциальном давлении CO₂ (0,05 МПа) с варьированием степени минерализации модельной среды NaCl в интервале от 10 до 15 % показало, что увеличение содержания хрома от 13 до 17 % оказывает положительное влияние в соответствии с эквивалентным числом сопротивления стали питтинговой коррозии (PREN).

Потенциал коррозии (E_{corr}) мартенситных сталей не подвержен существенным изменениям по мере увеличения концентрации NaCl и вне зависимости от состава находится в области отрицательных значений, варьируясь в диапазоне от минус 446 до минус 478 мВ.

Потенциал питтингообразования (E_{pit}) также находится в отрицательной области значений, однако существенно отличается для мартенситных сталей с 13-17 % хрома. Для стали с 13 % хрома состава 1 увеличение степени минерализации способствует снижению E_{pit} от минус 185 до минус 228 мВ.

Потенциал питтингообразования стали с 15 % хрома состава 6 также уменьшается с минус 32 до минус 102 мВ, превосходя сталь с 13 % хрома в абсолютных значениях.

Сталь с 17 % хрома состава 9 незначительно уступает стали состава 6 в условиях воздействия 10 % NaCl (E_{pit} минус 58 мВ), однако обладает более стабильным потенциалом, не подверженным изменениям при повышении концентрации NaCl до 15 %.

5.3 Разработка рекомендаций по выбору состава для производства высокопрочных труб

На основании проведенных исследований в лабораторных условиях был выбран химический состав высокопрочной стали 06X17H5M1Б.

Разработанный на основе комплексных результатов химический состав обеспечивает получение преимущественно мартенситной микроструктуры в закаленном состоянии при отсутствии δ -феррита. Высокое содержание хрома в совокупности с молибденом позволит увеличить стойкость к равномерной и

локальной коррозии в средах с повышенным парциальным давлением углекислого газа в условиях широкого интервала эксплуатационных температур. Введение в состав сильных карбидообразующих элементов (ниобия) препятствует росту аустенитного зерна и положительно влияет на механические свойства за счет эффекта дисперсионного упрочнения.

Таким образом, благодаря рациональному сочетанию легирующих элементов химический состав стали 06X17H5M1B может обеспечивать высокий комплекс механических свойств (предел текучести не менее 758 МПа, предел прочности не менее 862 МПа) с возможностью достижения предела текучести более 930 МПа и предела прочности более 1000 МПа.

Практические рекомендации по выбору химического состава обеспечили подготовку к освоению производства нового вида продукции с заданным комплексом механических свойств и коррозионной стойкости (Приложение А).

5.4 Выводы к главе 5

1. Автоклавные испытания в статическом режиме при 150 °С, продолжительной выдержке (720 ч) и парциальном давлении CO₂ (3 МПа) показали низкую скорость равномерной коррозии как мартенситной (менее $1,0 \times 10^{-2}$ мм/год), так и аустенито-мартенситной стали (менее $1,5 \times 10^{-3}$ мм/год). Более высокая коррозионная стойкость последней обеспечивается преимущественно за счет повышенного содержания хрома и молибдена. Несмотря на высокую долю карбидов типа Me₂₃C₆, на поверхности двухфазной стали отсутствуют признаки локальной коррозии.

2. Мартенситные стали с содержанием хрома от 13 до 17 % и пределом текучести более 760 МПа имеют высокое сопротивление равномерной коррозии в условиях воздействия динамического потока (1 м/с), общего давления и парциального давления CO₂ (до 17,5 МПа). Однако, увеличение концентрации NaCl более 50 г/л или температуры до 150 °С приводит к ускорению равномерной коррозии стали с 13 % хрома до 0,031 и 0,130 мм/год соответственно. Более

высокохромистые стали мартенситного класса сохраняют скорость равномерной коррозии в пределах 0,016 мм/год вне зависимости от условий испытания.

3. Мартенситные стали с 15-17 % хрома имеют удовлетворительную стойкость к локальной коррозии, на что указывает отсутствие питтингов, при незначительном количестве язв. Отмечается положительное влияние повышения концентрации NaCl более 50 г/л на уменьшение площади язв, что может быть связано со снижением растворимости CO₂.

4. Автоклавные испытания в среде «влажного» CO₂ в присутствии оксидов серы (IV) SO₂ и азота (IV) NO₂ показали высокое сопротивление опытных сталей мартенситного класса равномерной и локальной коррозии. Отмечено положительное влияние как основных легирующих элементов (хром и никель), так и дисперсных частиц меди в стали с 17 % хрома.

5. Испытание электрохимическим методом в среде с различной степенью минерализации показало, что увеличение содержания хрома от 13 до 15 % позволяет повысить потенциал питтингообразования не менее, чем на 126 мВ. Последующее увеличение количества хрома до 17 % стабилизирует потенциал питтингообразования при концентрации NaCl до 15 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Легирование 15-17 % хрома и 4-7 % никеля, а также введение в состав молибдена, вольфрама и меди общим количеством до 4,5 % приводит к образованию двухфазной микроструктуры, что осложняет достижение высокой прочности и ударной вязкости после термообработки по режиму закалка с последующим высоким отпуском. Требуемый комплекс прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости обеспечивается для наименее легированной аустенито-мартенситной стали с 15 % хрома посредством многоступенчатой термической обработки.

2. Аустенито-мартенситная сталь с 15 % хрома в меньшей степени подвержена разупрочнению при температуре до 200 °С, чем мартенситная сталь с 13 % хрома.

3. Снижение содержания никеля и молибдена при сохранении хрома в количестве от 15 до 17 % может обеспечивать преимущественно мартенситную микроструктуру в закаленном состоянии. Последующий отпуск в интервале температур от 560 до 620 °С позволяет получить необходимый комплекс механических свойств в широком диапазоне.

4. Наиболее оптимальное сочетание высоких прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости достигается при комплексном легировании стали 15 % хрома, 5 % никеля, а также молибденом и ниобием. Молибден увеличивает ударную вязкость, позволяет уменьшить содержание остаточного и ревертированного аустенита, повышая таким образом предел текучести. Образование специальных карбидов NbC также увеличивает предел текучести посредством дисперсионного упрочнения, эффект которого может достигать 87 МПа в зависимости от содержания ниобия и размера частиц.

5. Автоклавные испытания продолжительностью 720 ч при 150 °С в условиях воздействия парциального давления CO₂ до 3 МПа и 5 % NaCl показали высокую стойкость мартенситной стали 13 % хрома и аустенито-мартенситной стали с 15 % хрома к равномерной (менее 0,009 мм/г) и локальной коррозии. Коррозионные испытания в условиях высокого парциального давления CO₂ при

температуре от 40 до 150 °С и концентрации NaCl до 360 г/л показали преимущество стали мартенситного класса с 15-17 % хрома по показателям стойкости к равномерной (не более 0,016 мм/г) и локальной коррозии.

6. На основании проведенных исследований в лабораторных условиях для промышленного освоения был выбран химический состав стали 06X17H5M1Б для производства опытной партии нового вида трубной продукции с пределом текучести не менее 758 МПа и возможностью достижения предела текучести более 930 МПа и предела прочности более 1000 МПа.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Полученные в проведенном исследовании результаты будут использованы в качестве экспериментальной базы в работах, нацеленных на оптимизацию химического состава и улучшение технологий термической обработки для освоения производства нового вида продукции с заданными параметрами структурно-фазового состояния, механических свойств и коррозионной стойкости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Выбойщик М. А. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H_2S и Cl / М. А. Выбойщик, А. О. Зырянов, И. В. Грузков, А. В. Федотова // Вестник науки ТГУ. – 2019. – № 2. – С. 6-17.
2. ГОСТ 31446-2017. Трубы Стальные обсадные и насосно-компрессорные для нефтяной и газовой промышленности. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 244 с.
3. Kimura M. High Cr Stainless Steel OCTG with High Strength and Superior Corrosion Resistance / Т. Tamari, К. Shimamoto, М. Kimura // JFE GIHO. – 2005. – No. 9. – P. 7-12.
4. ГОСТ ISO 13680-2016. Трубы бесшовные обсадные, насосно-компрессорные и трубные заготовки для муфт из коррозионно-стойких высоколегированных сталей и сплавов для нефтяной и газовой промышленности. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 58 с.
5. Григорьева Д. Д. Исследование влияния термической обработки на механические свойства стали 08X13H4M1Ф / Д. Д. Григорьева // Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов: сб. тезисов – М.: МИСиС, 2022. – 141 с.
6. Кучеров В. Г. Вызовы и риски глубокого и сверхглубокого бурения / В. Г. Кучеров, В. В. Бессель // Бурение и нефть. – 2020. – № 3. – С. 12-17.
7. Pistidda C. Solid-State Hydrogen Storage for a Decarbonized Society / С. Pistidda // Hydrogen. – 2021. – No. 2. – P. 428-443.
8. Züttel A. Hydrogen as a Future Energy Carrier / A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 427 p.
9. Preuster P. Hydrogen storage technologies for future energy systems / P. Preuster, A. Alekseev, P. Wasserscheid // Annual review of chemical and biomolecular engineering. – 2017. – No. 8. – P. 445-471.
10. Алексеева О. К. Системы хранения водорода / О. К. Алексеева, С. И. Козлов, Р. О. Самсонов, В. Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2009. – № 5. – С. 72-79.

11. Колоколова И. В Новые методические приемы выделения и картирования природных резервуаров для подземного хранения водорода в выработанных месторождениях углеводородов / И. В Колоколова, И. Н. Коновалова // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2020. – № 3. – С. 3-12.
12. Bellarby J. Well Completion Design / J. Bellarby – Elsevier, 2009. – 726 p.
13. Классификатор. Виды повреждений насосно-компрессорных труб при эксплуатации. Самара, 2016. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.tmk-group.ru/media_ru/files/87/Klassifikator_Vidy_povrezhdeniy_NKT_pri_ekspluatatsii
14. Ерехинский Б. А. Трубы нефтяного сортамента, стойкие против углекислотной коррозии / Б. А. Ерехинский, В. И. Чернухин, К. А. Попов, А. Г. Ширяев, С. А. Рекин, // Территория Нефтегаз. – 2016. – № 6. – С. 4-17.
15. Трушин А. Ю. Разработка ингибиторов углекислотной коррозии для защиты газопроводов, транспортирующих попутный нефтяной газ / А. Ю. Трушин, О. Ю. Сладовская, Л. И. Гарифулина // Вестник технологического университета. – 2016. – № 14. – С. 102-105.
16. Шарафиев Р. Г. Исследование механизма углекислотной коррозии сталей нефтяного назначения / Р. Г. Шарафиев, М. А. Хусаинов, В. В. Ерофеев, И. Р. Киреев, Э. М. Мамлеева, И. В. Юпаев // Башкирский химический журнал. – 2018. – № 4. – С. 105-109.
17. 13% Chromium (13Cr) and Super 13% Chromium (S13Cr) materials to be used in sweet CO₂ environments at high temperature. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://solutions.vallourec.com/en/Oil-and-Gas/OCTG/Products/13Cr>
18. Nippon Steel Tubular Products. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.tubular.nipponsteel.comoctg-materialapplication-listmartensitic-stainless-steel>
19. Premium Connections Catalogue. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://graphanalysiservices.com/wp-content/uploads/2016/04/Premium-Connections-Catalogue.pdf>

20. Corrosion Resistant High Cr Steel for Oil and Gas Wells // JFE GIHO. – 2012. – No. 29. – P. 61-63. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.jfe-steel.co.jp/en/research/report/018/pdf/018-10.pdf>
21. Oliveira J. Cost Effective Material Selection for Sour and Sweet HPHT Field / J. Oliveira, S. Tchoundjeu, G. Néel, V. Richoux, D. Sareen, P. Bezboruah // SPE International Oilfield Corrosion Conference and Exhibition. – 2018. – No. SPE-190914-MS. – 18 p.
22. Пумпянский Д. А. Особенности фазовых превращений в сталях мартенситного класса для высокопрочных коррозионностойких труб нефтяного сортамента / Д. А. Пумпянский, И. Ю. Пышминцев, С. М. Битюков, Е. С. Алиева, А. А. Гусев, С. Б. Михайлов, М. Л. Лобанов // *Металлург*. – 2021. – № 11. – С. 90-97.
23. Крылов П. В. Разработка марок стали для труб повышенной и высокой прочности, стойких к углекислотной коррозии, в хладостойком исполнении / П. В. Крылов, А. Г. Ширяев, С. Г. Чикалов, И. Ю. Пышминцев, С. Г. Четвериков, С. А. Ракин // *Территория Нефтегаз*. – 2017. – № 12. – С. 48-53.
24. ASM HANDBOOK Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys // ASM International, 1990. – 1063 p.
25. Драгунов Ю. Г., Марочник сталей и сплавов. / Ю. Г. Драгунов, А. С. Зубченко, Ю. В. Каширский . 4-е изд. перераб. и доп. – М.: 2014. – 1216 с.
26. 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*. – 2012. – № 39. – С. 85-88.
27. Костицына И. В. Влияние концентрации хрома, температуры и давления CO₂ на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб / И. В. Костицына, А. Г. Тюрин, В. П. Паршуков, А. И. Бирюков // *Вестник ЮУрГУ*. – 2012. – № 13. – С. 30-37.

28. Давыдкин М. В. Выбор материалов для запорных клапанов в условиях нефтепереработки / М. В. Давыдкин, Г. Г. Золотенин, О. В. Немыкина // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – № 6. – С. 64-71.
29. Зубченко А. С. Высоколегированные термические упрочняемые хромистые стали / А. С. Зубченко, Н. В. Шарый, Н. В. Давыдова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. – 2014. – № 34. – С. 18-27.
30. Ивашко В. В. Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20Х13 / В. В. Ивашко // Вестник БарГУ. Серия: Технические науки – 2015. – № 3. – С. 45-48.
31. Сталинский Д. В. Повышение надежности газоочистного оборудования путем оптимального выбора материалов для его изготовления / Д. В. Сталинский, А. С. Рудюк, А. А. Азаркевич, Л. А. Вакула, В. М. Краснопольский // Экология и промышленность. – 2010. – № 4. – С. 8-10.
32. Бирман С. Р. Экономнолегированные мартенситностареющие стали / С. Р. Бирман. – М.: Металлургия, 1974. – 208 с.
33. Пикеринг Ф. Б. Физическое материаловедение и разработка сталей / Ф. Б. Пикеринг – М.: Металлургия, 1982. – 184 с.
34. Потак Я.М. Высокопрочные стали / Я. М. Потак – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
35. Тарасенко Л. В. Образование фазы Лавеса в жаропрочной аустенитной стали при длительных нагревах / Л. В. Тарасенко, А. Б. Шалькевич // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – № 3. – С. 21-24.
36. Ле Мэй И. Медь в черных металлах: [Сб. ст.] / И. Ле Мэй, М.-Д. Шетка; пер. с англ. И.Д. Марчуковой, А.Н. Штейнберга // М.: Металлургия, 1988. – 311 с.
37. Rodrigues C. A. D. The Influence of Ni Content on the Weldability, Mechanical, and Pitting Corrosion Properties of a High-Nickel-Bearing Supermartensitic Stainless Steel / C. A. D. Rodrigues, R. M. Bandeira, B. B. Duarte, G.

Tremiliosi-Filho, V. Roche & A. M. Jorge Jr. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2021. – No. 30. – С. 3044-3053.

38. Лобанов М. Л. Особенности формирования кристаллографической текстуры сдвигового фазового превращения в бесшовных трубах / М. Л. Лобанов, И. Ю. Пышминцев, А. Н. Мальцева, Д. П. Усков, С. В. Данилов, В. И. Пастухов, Е. А. Макарова // *Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. XII международная конференция: сб. трудов* – Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН. – 2018. – 204 с.

39. Rodrigues C. A. D. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel / C. A. D. Rodrigues, P. L. D. Lorenzo, A. Sokolowski, C. A. Barbosa // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – No. 30. – С. 149-152.

40. Грачев С. В. Теплостойкие и коррозионностойкие пружинные стали / С. В. Грачев, В. Р. Бараз. – М.: Металлургия, 1989. – 144 с.

41. Масакбаева С. Р. Легирование молибденом и его влияние на свойства стали / С. Р. Масакбаева, Д. К. Бекенов, Р. М. Несмеянова, С. Ю. Ковтарева // *Наука и техника Казахстана*. – 2021. – № 1. – С. 13-18.

42. Михалев М. С. Влияние легирующих элементов и расчет прочности низколегированных сталей / М. С. Михалев, М. И. Гольдштейн // *Сталь*. – 1958. – № 10. – С. 942-946.

43. Тарасенко Л. В. Механические свойства коррозионно-стойкой стали после двойного старения / Л. В. Тарасенко, М. В. Унчикова // *Инженерный журнал: наука и инновации*. – 2013 – № 3. – С. 1-7.

44. Тарасенко Л. В. Термическая обработка коррозионностойкой стали для изготовления силоизмерительных упругих элементов / Л. В. Тарасенко, М. В. Унчикова // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение*. – 2007. – № 2. – С. 82-88.

45. Barmola A. Establishing Recrystallization Temperature of Supermartensitic Stainless Steel – A Review / A. Barmola, J. Bhinder // *National Conference on Knowledge, Innovation in Technology and Engineering*. – 2015. – P. 286-289.

46. Klinkenberg C. Niobium Carbide Precipitation in Microalloyed Steel / C. Klinkenberg, K. Hulka, W. Bleck // *Steel Research*. – 2004. – No. 11. – P. 744-752.
47. Zou H. Niobium Carbide Precipitate Growth in a Microalloyed Steel / H. Zou, J. S. Kirkaldy // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1989. – No. 2. – P. 171-177.
48. De Oliveira M. P. Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel / M. P. de Oliveira, J. W. Calderón-Hernández, R. Magnabosco, D. Hincapie-Ladino & N. Alonso-Falleiros // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – No. 26. – P. 1664-1672.
49. Tian S. Effect of niobium alloying on the austenite grain growth and mechanical properties of ultrahigh-strength stainless steel / S. Tian, Z. Liu, R. Fu and X. Wang // *Materials Research Express*. – 2022. – No. 2. – 14 p.
50. Bojack A. Austenite Formation from Martensite in a 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel / A. Bojack, L. Zhao, P.F. Morris, J. Sietsma // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2016. – No. 47. – P. 1996-2009.
51. Bojack A. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel / A. Bojack, L. Zhao, P.F. Morris, J. Sietsma // *Materials Characterization*. – 2012. – No. 71. – P. 77-86.
52. Zappa S. In-situ X-ray diffraction analysis of reverted austenite in supermartensitic stainless steel weld deposits / S. Zappa, J.J. Hoyos, L. Tufaro, H. Svoboda // *Forces in Mechanics*. – 2021. – No. 6. – 14 p.
53. Zhang Y. Temperature Dependent Phase Transformation Kinetics of Reverted Austenite during Tempering in 13Cr Supermartensitic Stainless Steel / Y. Zhang, Y. Yin, D. Li, P. Ma, Q. Liu, X. Yuan, S. Li // *Metals*. – 2021. – No. 6. – 14 p.
54. On the thermal and mechanical stability of reverted austenite by intercritical tempering G. Han, C.J. Shang, Z.J. Xie, K. Misra, J.L. Wang *Materials Letters*. – 2021. – No. 291. – 6 p.
55. Schnitzer R. Reverted austenite in PH 13-8 Mo maraging steels / R. Schnitzer, R. Radis, M. Nöhrer, M. Schober, R. Hochfellner, S. Zinner, E. Povoden-

Karadeniz, E. Kozeschnik, H. Leitner // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – No. 1. – P. 138-145.

56. Liu L. Effect of retained austenite on austenite memory of a 13% Cr–5% Ni martensitic steel / L. Liu, Z.-G. Yang, C. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – No. 1. – P. S654-S660.

57. Nakada N. Variant Selection of Reversed Austenite in Lath Martensite / N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, S. Hashizume // *ISIJ International*. – 2007. – No. 10. – P. 1527–1532.

58. Song Y. Anomalous Phase Transformation from Martensite to Austenite in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo Martensitic Stainless Steel / Y. Song, X. Li, L. Rong, Y. Li // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2010. – No. 9. – P. 823-826.

59. Wang P. Investigation of the mechanical stability of reversed austenite in 13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during the uniaxial tensile test / P. Wang, N. Xiao, S. Lu, D. Li, Y. Li // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – No. 1. – P. 292-300.

60. Сухих А. А. О причинах высокой прочности остаточного и ревертированного аустенита мартенситностареющей стали Н18К9М5Т / А. А. Сухих, В. Б. Дементьев, А. А. Сухих // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2008. – № 2. – С. 200-206.

61. Ишина Е. А. Ревертированный аустенит и механические свойства МСС на Fe-Ni-W-Co-Mo основе / Е. А. Ишина, С. Б. Михайлов, Е. Л. Берстенева, С. В. Гладковский // *Инновации в материаловедении и металлургии*. IV Международная конференция. – 2015. – С. 299-303.

62. Сухих А. А. Повышение характеристик вязкости мартенситно-стареющих сталей / А. А. Сухих, Т. М. Махнева, В. Б. Дементьев // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2015. – № 2. – С. 260-264.

63. Su Y. Effect of Reversed Austenite on Mechanical Properties of ZG06Cr13Ni4Mo Repair Welded Joint / Y. Su, Z. Wei, G. Li, X. Zhang, H. Ci, Y. Zhi // *Coating*. – 2022. – No. 12. – 15 p.

64. Chen Q. Correlation between reversed austenite and mechanical properties in a low Ni steel treated by ultra-fast cooling, intercritical quenching and tempering / Q. Chen, J. Ren, Z. Xie, W. Zhang, J. Chen, Z. Liu // *Journal of Materials Science*. – 2020. – No. 55. – P. 1840-1853.
65. Zhang Y. Reverse Austenite and its Effect on Mechanical Properties / Y. Zhang // *ESOMAT*. – 1989. – P. 459-464.
66. Guo Y. The Effect of a Partitioning Process on the Reversed Austenite and Mechanical Properties of Fe-13Cr-3Ni-2Cu-0.1C Alloy / Y. Guo, Z. Fang, Z. Wang, B. Fu & X. Deng // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – No. 28. – P. 3630-3637.
67. Tavares S. S. M. Influence of heat treatments on the sensitization of a supermartensitic stainless steel / S. S. M. Tavares, M. R. Silva, J. M. Pardal, M. B. Silva, M. C. S. de Macedo // *Ciência & Tecnologia dos Materials*. – 2017. – No. 29 – P. 1-8.
68. D. Zou Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel / D. Zou., Y. Han, W. Zhang, X. Fang // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2010. – No. 8. – P. 50-54.
69. Taban E. Properties, weldability and corrosion behavior of supermartensitic stainless steels for on- and offshore applications / E. Taban, E. Kaluc, O. O. Ojo // *Materials Testing*. – 2016. – No. 6. – P. 501-518.
70. Escobar J. D. Compositional analysis on the reverted austenite and tempered martensite in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: segregation, partitioning and carbide precipitation / J. D. Escobar, J. D. Poplawsky, G. A. Faria, J. Rodriguez, J. P. Oliveira, P., C.A.F. Salvador, P. R. Mei, S.S. Babu, A. J. Ramirez // *Materials & Design*. – 2017. – 44 p.
71. Escobar J. D. Double-step inter-critical tempering of a supermartensitic stainless steel: Evolution of hardness, microstructure and elemental partitioning / J. D. Escobar, J. P. Oliveira, C. A. F. Salvador, A. Tschiptschin, P. R. Mei, A. J. Ramirez // *Materials Characterization*. – 2019. – Vol. 158. – 42 p.

72. Zhang Y. Microstructure Evolution and Orientation Relationship of Reverted Austenite in 13Cr Supermartensitic Stainless Steel During the Tempering Process Y. Zhang, C. Zhang, X. Yuan, D. Li, Y. Yin // *Materials*. – 2019. – No. 12. – 13 p.
73. Zhang Y. Effect of carbon partition in the reverted austenite of supermartensitic stainless steel / Y. Zhang, Y. Zhong, C. Lv, L. Tan, X. Yuan, S. Li // *Materials Research Express*. – 2019. – No. 8. – 21p.
74. Camillo A. P. C. Effect of tempering on the corrosion resistance of supermartensitic stainless steels / A. P. C. Camillo, C. A. Della Rovere, J. Aquino, S. E. Kuri // *Rem Revista Escola de Minas*. – 2010. – No. 63(1). – P. 117-122.
75. Lei X. Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel / X. Lei, Y. Feng, J. Zhang, A. Fu, C. Yin, D. D. Macdonald // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 191. – P. 640-650.
76. Sahlaoui H. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results / H. Sahlaoui et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 372 (1–2). – P. 98-108.
77. Yan W. Corrosion Behaviors of SMSS 13Cr and DSS 22Cr in H₂S/CO₂ Oil Water Environment / W. Yan, P. Zhu, J. Deng // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2016. – No. 11. – P. 9542 – 9558.
78. Махнева Т. М. Влияние способа переплава на структуру и свойства стали марки ВНС2 / Т. М. Махнева, В. Б. Дементьев // *Вестник ИжГТУ*. – 2010. – № 1. – С. 4-9.
79. Быкова Т. Ю. Микроструктурное исследование аустенитно-мартенситной стали / Т. Ю. Быкова // *Молодежный вестник ИрГТУ*. – 2018. – № 1. – С. 32-35.
80. Куракова Н. П. Исследование свойств коррозионностойкой стали для изделий авиационной техники / Н. П. Куракова, В. С. Гаврин, Г. Н. Гаврилов, С. В. Костромин // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 2. – 7 с.

81. Тарасенко Л. В. Фазовый состав и упрочнение сталей системы Fe-Cr-Ni-Co-Mo с мартенситно-аустенитной структурой / Л. В. Тарасенко, А. Б. Шалькевич // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2007. – № 4. – 14 с.
82. Kumar A. V. Development and Characterization of 15Cr-5Ni-1W Martensitic Precipitation Hardening Stainless Steel for Aerospace Applications / A. V. Kumar, R. K. Gupta, P. Narahari, M. Amruth, P. Ramkumar, P. Narahari // *Materials Science Forum*. – 2015. – No. 830-831. – P. 15-18.
83. Chenna K. S., Microstructure and Properties of 15Cr-5Ni-1Mo-1W Martensitic Stainless Steel / K. S. Chenna, B. Pant, A. Jha, K. M. George, N. K. Gangwar // *Steel Research International*. – 2015. – No. 86-1. – P. 51-58.
84. Ishiguro Y. Martensite-based stainless steel OCTG of 15Cr-based and 17Cr based material for sweet and mild sour condition / Y. Ishiguro, T. Suzuki, K. Eguchi, T. Nakahashi, H. Sato // *European Corrosion Congress*. – 2014. – 10 p.
85. Cleveland-Cliffs PH 15-7 Mo Stainless Steel. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: PH 15-7 Mo | Cleveland-Cliffs (d1io3yog0oux5.cloudfront.net)
86. Kimura M. Development of New 15Cr Stainless Steel OCTG with Superior Corrosion Resistance / M. Kimura, T. Tamari, Y. Yamazaki, K. Sakata, R. Mochizuki, H. Sato // *SPE High Pressure/High Temperature Sour Well Design Applied Technology Workshop*. – 2005. – No. SPE-98074-MS. – 8 p.
87. Palanisamy D. The effect of aging on machinability of 15Cr-5Ni precipitation hardened stainless steel / D. Palanisamy, P. Senthil, V. Senthikumar // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. – 2015. – No. 15. – P. 53-63.
88. Cleveland-Cliffs 17-4 PH Stainless Steel. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: 17-4 PH Steel | Cleveland-Cliffs (d1io3yog0oux5.cloudfront.net)
89. Cleveland-Cliffs 17-7 PH Stainless Steel. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: 17-7 PH Stainless Steel (d1io3yog0oux5.cloudfront.net)
90. Ye D. Formation of Reversed Austenite in High Temperature Tempering Process and its Effect on Mechanical Properties of Cr15 Super Martensitic Stainless

Steel Alloyed with Copper / D. Ye, J. Li, W. Jiang, J. Su, K. Zhao // *Steel Research*. – 2013. – No. 4. – P. 395-400.

91. Yea D. Synergistic effect of Cu and Ni on the formation of reversed austenite in super martensitic stainless steel / D. Yea, L. Yua, W. Jiangb, K. Zhaob, J. Suc // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2018. – No. 4. – 7 p.

92. Niessen F. Formation and stabilization of reversed austenite in supermartensitic stainless steel / F. Niessen, F. B. Grumsen, J. Hald, M. A. J. Somers // *Metallurgical Research and Technology*. – 2018. – No. 115(4). – 10 p.

93. Niessen F. In Situ Techniques for the Investigation of the Kinetics of Austenitization of Supermartensitic Stainless Steel / F. Nießen, M. Villa, D. Apel, O. Keßler, M. Reich, J. Hald, M. A. J. Somers. – 2016. – Vol. 879. – P. 1381-1386.

94. Niessen F. Kinetics analysis of two-stage austenitization in supermartensitic stainless steel / F. Niessen, M. Villa, J. Hald, M. A. J. Somers // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 116. – P. 8-15.

95. Niessen F. Martensite Formation from Reverted Austenite at Sub-zero Celsius Temperature / F. Niessen, M. Villa, M. A. J. Somers // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2018. – Vol. 49. – P. 5241–5245.

96. Jiang W. Effect of Heat Treatment on Reverted Austenite in Cr15 Super Martensitic Stainless Steel / W. Jiang, K. Zhao, D. Ye, J. Li, Z. Li, J. Su // *Journal of Iron and Steel Research*. – 2013. – Vol. 20 (5). – P. 61-65.

97. Liu X. The Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Cr15 Super Martensitic Stainless Steel / X. Li, K. Zhao, Y. Zhou, D. Ye, W. Jiang, Q. Yong, J. Su // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vols. 393-395. – P. 440-443.

98. Zheng S. Effect of Deep Cryogenic Treatment on Formation of Reversed Austenite in Super Martensitic Stainless Steel / S. Zheng, W. Jiang, X. Bai, S. Li, K. Zhao, X. Zhu // *Journal of Iron and Steel Research*. – 2015. – Vol. 22 (5). – P. 451-456.

99. Bhambroo R. Effect of reversed austenite on mechanical properties of precipitation hardenable 17-4 stainless steel / R. Bhambroo, S. Roychowdhury, V. Kain, V. S. Raja // *Materials Science & Engineering A*. – 2013. – Vol. 568. – P. 127-133.
100. Gayton C. Influence of the microstructure of VirgoTM38, a 16Cr-4Ni low-carbon supermartensitic stainless steel, on its SCC resistance / C. Gayton, A. Rozinoer, P. Laboube, C. Bosch, K. Wolski, J. Stolarz // *European Corrosion Congress*. – 2016. – 7 p.
101. Kawano T. Passivity of Martensite-based Stainless Steel OCTG in Sour Environment / T. Kawano, K. Eguchi, Y. Ishiguro, M. Kimura // *Corrosion*. – 2016. – Vol. 72(12). – 16 p.
102. Cao L., Localized Corrosion of Corrosion Resistant Alloys in H₂S-Containing Environments / L. Cao, A. Anderko, F. Gui, N. Sridhar // *Corrosion*. – 2016. – Vol. 72(5). – P. 636-654.
103. Lin C.-K. Corrosion fatigue behaviour of a 15Cr-6Ni precipitation-hardening stainless steel in different tempers / C.-K. Lin, W.-J. Tsai // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. – 2000. – No. 23. – P. 489-497.
104. Eguchi K. Selective Corrosion of Stainless Steel at low pH / K. Eguchi, Y. Ishiguro, M. Kimura, H. Kimura // *Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processings*. – 2013. – P. 631-637.
105. Кудрявцева И. В. Исследование влияния режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства высокопрочной коррозионно-стойкой стали мартенситно-аустенитного класса марки 07X15H4M2T / И. В. Кудрявцева, В. Н. Павлов // *Вопросы материаловедения*. – 2007. – № 1. – С. 43-48.
106. Lu X. Corrosion Performance of High Strength 15Cr Martensitic Stainless Steel in Severe Environments / X. Lu, F. Zhang, X. Yang, J. Xie, G. Zhao, Y. Xue // *Journal of Iron and Steel Research*. – 2014. – Vol. 21 (8). – P. 774-780.
107. Almeraya-Calderón F. Corrosion Behaviour of Passivated Martensitic and Semi-Austenitic Precipitation Hardening Stainless Steel / F. Almeraya-Calderón et al. // *Metals*. – 2022. – No. 12. – 16 p.

108. Long J. Effect of Cl⁻, pH Value and CO₂ on Electrochemical Corrosion Features of Cr15 Super Martensitic Stainless Steel / J. Long, Q. Liu, K. Zhao, Q. Yong, J. Su // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 738. – P. 92-96.

109. Zhao X. H. Electrochemical Corrosion Behaviour of 15Cr-6Ni-2Mo Stainless Steel with/without Stress under the coexistence of CO₂ and H₂S / X. H. Zhao, Y. Feng, S. Tang, J. Zhang // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2018. – No. 13. – P. 6296 – 6309.

110. Prabowo H. Preliminary Assesment of 22Cr and 15Cr Materials Selection for CO₂ Enhanced Oil Recovery Program / H. Prabowo, Y. Pratesa, R. M. Ulum, B. Munir // *MATEC Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 269. – 4 p.

111. Банных О. А. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства особо высокопрочной коррозионностойкой мартенситно-аустенитной стали / О. А. Банных, В. М. Блинов, А. Б. Шалькевич, М. В. Костина, Н. М. Воскресенская, М. С. Ходыев // *Металлы*. – 2005. – № 3. – 19 с.

112. Thermodynamics Software Thermo-CalcURL. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://thermocalc.com/products/thermo-calc>

113. Померанцева С. И. Высокопрочные коррозионностойкие стали переходного аустенито-мартенситного класса ВНС-5 и СН-3 / С. И. Померанцева, Н. М. Вознесенская, Л. В. Тарасенко, В. Б. Лащевский // *Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы*. – 1986. – № Высокопрочные стали. – С. 65-72.

114. Померанцева С. И. Влияние нагревов при 400-450 °С на сопротивление коррозионному растрескиванию сварных соединений высокопрочных нержавеющей сталей / С. И. Померанцева, Н. М. Вознесенская, В. Б. Лащевский, Л. Я. Гурвич // *Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы*. 1988. – № Коррозия и защита металлических материалов и конструкций. – С. 22-26.

115. Потак Я .М. Нержавеющая сталь Х16Н6 (СН-2А, ЭП288) переходного класса с высокой вязкостью / Я .М. Потак, В. В. Сачков, Л. С. Попова, В. И.

Лавров // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1968. – № 11. – С. 4-7.

116. Вознесенская Н. М. Повышение сопротивления коррозионному растрескиванию штампованных деталей из стали 08X17H5M3 / Н. М. Вознесенская, В. Б. Лащевский, Л. Я. Гурвич, Н. А. Кривов, П. А. Ермолин // *Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы.* – 1988. – № Коррозия и защита металлических материалов и конструкций. – С. 15-21.

117. Петраков А. Ф. Влияние водорода на свойства коррозионно-стойких хромоникелевых сталей при комнатной и криогенных температурах / А. Ф. Петраков, В. И. Козловская, Р. А. Савинков, Я. В. Транцевич // *Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы.* – 1985. – № 3. – С. 15-21.

118. Вознесенская Н. М. Высокопрочные коррозионностойкие стали аустенито-мартенситного класса / Н. М. Вознесенская, А. Ф. Петраков, Е. Н. Каблов, А. Б. Шалькевич // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – № 7. – С. 34-37.

119. Вознесенская Н. М. Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали ФГУП «ВИАМ» для изделий авиационной техники / Вознесенская Н. М., Громов В. И., Покровская Н. Г., Тонышева О. А. // *Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – № 8. – С. 159-174.

120. Иванов А. А. Структура и кратковременные механические свойства опытных вариантов ферритно-мартенситных сталей после низкотемпературного облучения в реакторе БН-350 / А. А. Иванов, С. В. Шулепин, А. М. Дворяшин, Ю. В. Конобеев, С. Н. Иванов, Ю. В. Алексеев, С. И. Поролло // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы.* – 2021. – № 1. – С. 32-46.

121. Гудремон Э. А. Специальные стали. В 2-х т. / Э. А. Гудремон – М.: *Металлургия*, 1966. – 540 с.

122. Гуляев А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. М.: *Металлургия*, 1986. – 544 с.

123. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация / М. А. Штремель. М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
124. Wong A. Modelling the stability and transformation kinetics of retained austenite in steels / A. Wong // *Materials Science and Technology*. – 2022. – Vol. 38 (11). – P 676-688.
125. Xiong X. C. The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel / X. C. Xiong, B. Chen, M. X. Huang, J. F. Wang, L. Wang // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68 (5). – P 321-324.
126. Yang K. Dominating Role of Film-Like Carbon-Enriched Austenite for the Simultaneous Improvement of Strength and Toughness in Low-Carbon Steel / K. Yang, W. Ding, S. Liu, W. Li, X. Jin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – Vol. 820. – 10 pp.
127. Ghazvinloo H. R. Morphological Characteristics of Retained Austenite in 0.362C–1.38Si–1.24Mn Steel Processed by One-Step Quenching and Partitioning / H. R. Ghazvinloo, A. Honarbakhsh-Raouf, E. Borhami // *Metallurgist*. – 2016. – Vol. 60. – P 758-764.
128. Narasimha R. B. V., Structure-property relations and the design of Fe-4Cr-C base structural steels for high strength and toughness / B. V Rao . Narasimha, G. Thomas // *Metallurgical Transactions A*. – 1980. – Vol. 11. – P. 441-457.
129. Maresca F. On the role of interlath retained austenite in the deformation of lath martensite / F. Maresca, V. G. Kouznetsova, M. G. D. Geers // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 21. – 21 pp.
130. Park H. S. Nano-scale observation on the transformation behavior and mechanical stability of individual retained austenite in CMnSiAl TRIP steels / H. S. Park, J. C. Han, N. S. Lim, C. G. Park // *Materials Science & Engineering A*. – 2015. – Vol. 627 (11). – P 262-269.
131. Lu X. Effect of martensite pre-quenching on bainite transformation kinetics, martensite/bainite duplex microstructures, mechanical properties and retained austenite stability of GCr15 bearing steel / X. Lu, Z. Yang, D. Qian, J. Lan, L. Hua // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 15. – P. 2429-2438.

132. Xiao H. Effect of Microstructure Morphology of Q&P Steel on Carbon and Manganese Partitioning and Stability of Retained Austenite / H. Xiao, G. Zhao, D. Xu, Y. Chng, S. Bao // *Metals*. – 2022. – Vol. 12. – P 1613.
133. Liu W. Control of morphology and dimension of blocky retained austenite in medium-carbon steel / W. Liu, B. Zhang, A. Zhao, H. Guo, S. Sun // *Material Research Express*. – 2018. – Vol. 6 (1). – 10 p.
134. Liu W. A study of Blocky Retained Austenite and properties under variously heat-treated Ultra-fine Bainitic Steel / W. Liu, J. Liang, Y. Liang, B. Zhang, A. Zhao // *Material Research Express*. – 2019. – Vol. 6 (10). – 15 p.
135. Ruiz-Jimenez V. Retained Austenite Destabilization during Tempering of Low-Temperature Bainite / V. Ruiz-Jimenez, M. Kuntz, Caballero F.G., A. Jimenez, C. Garcia-Mateo // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – P 8901.
136. Yi H. L., Optimizing the Morphology and Stability of Retained Austenite in a d-TRIP Steel / H. L. Yi, P. Chen, H. K. D. H. Bhadeshia // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2014. – Vol. 45. – P 3512–3518.
137. Гервасьев М. А. Изменение фазового состава высокомарганцевых сталей при растяжении / М. А. Гервасьев, С. Х. Эстемирова, А. Н. Мушников, В. А. Шарапова, А. А. Гусев, М. А. Баширова // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2022. – № 1 – С. 35-39.
138. Nakagawa H. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel / H. Nakagawa, T. Miyazaki // *Journal of Materials Science*. – 1999. – No. 16. – P. 3901-3908.
139. Пышминцев И. Ю. Свойства высокохромистых коррозионностойких сталей, подвергнутых высокотемпературной термомеханической обработке / И. Ю. Пышминцев, М. А. Смирнов, К. А. Лаев, Е. В. Храмов, Д. М. Алютин // *Вестник МГТУ им. Г. И. Носова*. – 2015. – № 3. – С. 78-82.
140. Kimura M. Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe / M. Kimura, Y. Miyata, T. Toyooka, Y. Kitahaba // *Corrosion*. – 2001. – No. 5. – P. 433-439.

141. Федосеева А. Э. Влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr-1% W-1% Mo-V-Nb мартенситной стали / А. Э. Федосеева, И. С. Никитин, Р. О. Кайбышев // Физика металлов и металловедение. – 2022. – № 1. – С. 101-108.

142. Изотов В. И. Морфология и кристаллогеометрия выделений медьсодержащей фазы и дисперсионное упрочнение перлитной стали Fe-C-Mn-Cu и Fe-C-Mn-Cu-V / В. И. Изотов, Н. А. Комков, Г. А. Филиппов // Физика металлов и металловедение. – 2015. – № 1. – С. 40-50.

143. Perez. M. Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe / M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps // Philosophical Magazine. – 2005. – Vol. 85 (20). – P. 2197-2210.

144. Урцев В. Н. К вопросу о механизме зарождения выделений меди при старении сплавов Fe-Cu / В. Н. Урцев, Д. А. Мизаев, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, К. Ю. Окишев // Физика металлов и металловедение – 2010. – № 4. – С. 364-373.

145. Разумов И. К. Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде трехкомпонентного сплава / И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев // Физика твердого тела. – 2019. – № 12. – С. 2462-2470.

146. Bilmes P. D. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals / P. D. Bilmes, C. L. Llorente, L. S. Huamán, L. M. Gassa, Gervasi C. A. // Corrosion Science. – 2006. – Vol. 48 (10). – P 3261-3270.

147. Jiang Z. Relationship between microstructure and corrosion behavior of martensitic high nitrogen stainless steel 30Cr15Mo1N at different austenitizing temperatures / Z. Jiang, H. Feng, H. Li, H Zhu., Y. Han, T. Zhang, D. Xu // Materials. – 2017. – Vol. 10 (8). – 19 p.

148. Eliyan F. F. An electrochemical investigation on the effect of the chloride content on CO₂ corrosion of API-X100 steel / F. F. Eliyan, F. Mohammadi, A. Alfantazi // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 64. – P 37-43.

149. Nestic S. Integrated CO₂ Corrosion – Multiphase Flow Model / S. Nestic, S. Wang, J. Cai // Corrosion. – 2004. – No. 04626. – 26 p.
150. Liu Q. Y. Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments / Q. Y. Liu, L. J. Mao, S. W. Zhou // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 84. – P 165-171.
151. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали / Ф. Ф. Химушин. М.: Металлургия, 1967. – 798 с.
152. Wang L. Effect of microstructure on corrosion behavior of high strength martensite steel – A literature review / L. Wang, C. Dong, C. Man, Y. Hu, Q. Yu // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2021. – Vol. 28 (5). – P 754-773.
153. Wang L. The effect of η -Ni₃Ti precipitates and reversed austenite on the passive film stability of nickel-rich Custom 465 steel / L. Wang, C. Dong, J. Yao, Z. Dai, C. Man, Y. Yin, K. Xiao // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 154. – P 178-190.
154. Geng H. Effects of copper content on the machinability and corrosion resistance of martensitic stainless steel / H. Geng, X. Wu, H. Wang, Y. Min // Journal of Material Science. – 2007. – Vol. 43. – P 83-87.
155. Pan L. Enhancement in hardness and corrosion resistance of directed energy deposited 17-4 PH martensitic stainless steel via heat treatment / L. Pan, C. T. Kwok, B. Niu, X. Huang, Y. Cao, X. Zou, J. Yi // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 23. – P 1296-1311.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СИНАРСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД

Заводской проезд ул., д.1, г.Каменск-Уральский
Свердловская область, Россия, 623401
Тел.: +7 (3439) 36-30-04; 36-35-02
Факс.: +7 (3439) 36-31-97; 36-37-91
E-mail: sinarsky@sintz.ru; www.tmk-group.ru



Утверждаю

Главный инженер АО «СИНТЗ», к.т.н.

Н.Т. Тихонцева

» 12 _____ 2023 г.

СПРАВКА

об использовании результатов кандидатской диссертации

В диссертационной работе «Влияние особенностей структурно-фазового состояния на свойства коррозионно-стойких сталей мартенситного и переходного классов, предназначенных для труб, применяемых в нефтегазовой отрасли», выполненной Гусевым Алексеем Антоновичем (научный руководитель д-р. техн. наук И.Ю. Пышминцев) представлены результаты исследования сталей мартенситного и переходного классов с содержанием хрома от 13 до 17 %, предназначенных для изготовления обсадных и насосно-компрессорных труб нефтегазового сортамента.

Показано, что комплексное легирование молибденом и ниобием низкоуглеродистой стали на основе 15-17 % хрома и 5 % никеля после закалки с высоким отпуском увеличивает как прочность, так и ударную вязкость. Показано, что низкоуглеродистая сталь мартенситного класса на основе 15-17 % хрома имеет высокую стойкость к общей (скорость до 0,016 мм/год) и локальной коррозии в средах с высоким содержанием углекислого газа, характерных для условий добычи, а также ожидаемых при закачке углекислого газа в скважины с целью захоронения и/или увеличения нефтеотдачи.


На основе комплексных результатов, полученных в ходе лабораторных исследований, предоставлены практические рекомендации по выбору химического состава высокопрочной стали марки типа 06X17H5M1B(-Ш) мартенситного класса с повышенной стойкостью к углекислотной коррозии.

Диссертационная работа А. А. Гусева обеспечила подготовку к освоению производства нового вида продукции - бесшовных насосно-компрессорных труб, предназначенных для утилизации углекислого газа путем закачки в пласт, размером 88,90×7,34 мм группы прочности Р110 по ГОСТ 31446-2017 с уровнем требований PSL-2 группы длин R2 и резьбовым соединением ТМК UP CENTUM.


Заместитель главного инженера-начальник

технического управления АО «СинТЗ»

 В. Л. Устьянцев

« 11 »  2013 г.

Начальник ЦЗЛ АО «СинТЗ»

 А. И. Пугин

« 11 »  2013 г.