

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



ГУСЕВ Алексей Антонович

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

2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в отделе функциональных и перспективных материалов ООО «Исследовательский центр ТМК» и на кафедре металловедения Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научные руководители: – доктор технических наук,

ПЫШМИНЦЕВ Игорь Юрьевич

доктор технических наук, профессор,

ГЕРВАСЬЕВ Михаил Антонович

Официальные оппоненты:

КОСТИНА Мария Владимировна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики металлических материалов;

ХОМСКАЯ Ирина Вячеславовна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории физического металловедения;

ПУТИЛОВА Евгения Александровна, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории технической диагностики

Защита диссертации состоится «23» мая 2024 г. в 16-30 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.01.04 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5832>

Автореферат разослан «18» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ольга Владимировна Селиванова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 отпуском.

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 ($KCV^{-40^\circ\text{C}}$ 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 металлургов – 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 научных работах, из которых 3 статьи в журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и включенных в базу данных цитирования Web of Science и Scopus.

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.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общего заключения по работе и списка литературы

из 155 наименований, изложена на 163 страницах, содержит 88 рисунков и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна полученных результатов и практическая ценность работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по исследуемому вопросу. Приведены области применения сталей с 12,0-14,0% хрома с различным уровнем прочностных свойств в условиях воздействия высокотемпературной углекислотной коррозии. Рассмотрены механизмы упрочнения сталей мартенситного и переходного классов с учетом влияния содержания легирующих элементов на фазовый состав, микроструктуру, прочностные и вязкопластические свойства, а также сопротивление коррозии в различных условиях. Проведен анализ работ по влиянию термической обработки на формирование структурно-фазового состояния высокопрочных сталей с содержанием хрома от 13 до 17 %.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования.

Исследования выполнены на сталях лабораторной выплавки, химические составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – 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	15,2	4,7	0,11	-	0,32	-	2,87

Критические точки определяли с использованием дифференциального dilatометра Шевенара и многомодульного испытательного комплекса Gleeble 3800 с применением модуля PocketJaw.

Также с использованием многомодульного испытательного комплекса Gleeble 3800 проведена горячая пластическая деформация посредством одноосной осадки при температурах 1050, 1150 и 1250 °C со

скоростью деформации $0,4 \text{ с}^{-1}$. Цилиндрические образцы имели размеры $\text{Ø}10 \times 15 \text{ мм}$.

Теоретический расчет фазового состава в условиях термодинамического равновесия проведен с применением программного комплекса «Thermo-Calc».

Количество остаточного аустенита определяли посредством дифрактометра Bruker D8 Advance с последующим полнопрофильным анализом по методу Ритвелда, используя программно-аппаратный комплекс Bruker AXS «TOPAS».

Изучение микроструктуры проводили на оптическом инвертированном микроскопе Axio VertA1 MAT и сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT500LV, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром XFlash 6160 и детектором дифракции обратного рассеяния электронов. Поверхность образцов после механической шлифовки и полировки подвергали химическому травлению в реактивах Вилелла и Марбле.

Исследование тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100Plus. Фольги для исследования готовили из заготовок толщиной $0,5 \text{ мм}$ с механическим утонением и электролитической полировкой.

ДюрOMETрические испытания проводили с помощью универсального твердомера NEMESIS 9000 по шкале Роквелла в соответствии с ГОСТ 9013-59 и по шкале Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75.

Механические испытания на статическое растяжение проводили при 20 , 170 и 200 °C на универсальной испытательной машине MTS Insight со скоростью $1,67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ с использованием цилиндрических образцов диаметром рабочей части 6 мм в соответствии с ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84.

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

Коррозионные испытания опытных сталей проводили с помощью автоклавного комплекса «Cortest» на образцах размером $50 \times 10 \times 4 \text{ мм}$. Сопротивление равномерной и локальной коррозии оценивали в водных растворах NaCl с концентрацией до 360 г/л в условиях общего давления и парциального давления CO_2 от $3,0$ до $17,6 \text{ МПа}$, а также в присутствии оксидов серы (IV) SO_2 и азота (IV) NO_2 .

В третьей главе установлено влияние легирования и режимов термической обработки на фазовый состав, микроструктуру и комплекс прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости сталей мартенситного и переходного классов с содержанием хрома от 13 до 17% . Показано, что повышение температуры нагрева под закалку от 900 до

1020 °С для стали с 15 % хрома и повышенным содержанием никеля приводит к увеличению доли остаточного аустенита от 22 % до 55,5 % и более. Также в микроструктуре стали с 17 % хрома присутствует до 30 % δ -феррита в виде квазиполигональных зерен. Для уменьшения количества остаточного аустенита в стали с 15 % хрома и δ -феррита в стали с 17 % хрома температуру нагрева под закалку ограничили 960 °С. Отпуск в интервале температур от 530 до 590 °С обеспечивает высокий предел прочности (не менее 1020 МПа) и относительное удлинение (не менее 18 %) сталей аустенито-мартенситного класса, однако не позволяет достичь требуемого уровня предела текучести (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние температуры отпуска на механические свойства исследуемых сталей с 13-17 % хрома

Состав стали	T _{заковки} , °С	T _{отпуска} , °С	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
Мартенситная сталь с 13 % Cr					
1	980	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	960	530	1142±6	628±31	20
		560	1120	768±11	20
		590	1084±6	822±11	20,5±0,5
3	960	530	1071±14	353±26	23,5±0,5
		560	1047±1	667±16	23
		590	1029±5	686±37	22±1
4	960	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	960	530	989±10	946±10	22
		560	962±9	909±9	21±1
		590	922±5	843±2	22

Установлено, что несмотря на высокие прочностные свойства и относительное удлинение стали с 17 % хрома, присутствие в ней δ -феррита в количестве от 20 до 30 % исключает возможность получения требуемого уровня ударной вязкости при температуре минус 40 °С и приводит к практически полному охрупчиванию ($KCV^{-40\text{ °С}} \leq 5 \text{ Дж/см}^2$).

Установлено, что с увеличением температуры отпуска в заданном интервале и повышением предела текучести количество остаточного

аустенита уменьшается от 36 до 30 % для наименее легированной стали аустенито-мартенситного класса. В совокупности с высокими значениями предела прочности это указывает на ограниченную деформационную стабильность остаточного аустенита.

Показано, что в микроструктуре аустенито-мартенситных сталей наблюдаются карбиды на основе хрома и молибдена, расположенные преимущественно по границам бывшего аустенитного зерна и пакетов мартенсита. Карбиды имеют близкую к равноосной форму, а их размер варьируется от 0,5 до 1,5 мкм

Для обеспечения преимущественно мартенситной микроструктуры и дополнительного повышения предела текучести стали аустенито-мартенситного класса с 15 % хрома подвергли многоступенчатой термической обработке, включающей закалку от 1020 °С с охлаждением на воздухе, промежуточный отжиг при 760 °С и заключительный отпуск при 530 °С.

Увеличение температуры нагрева под закалку направлено на гомогенизацию состава в зернограничных областях и получение пересыщенного легирующими элементами аустенита. Отжиг обеспечивает выделение карбидов из пересыщенного остаточного аустенита, что приводит к обеднению γ -твердого раствора по углероду и карбидообразующим элементам и повышает температуру начала мартенситного превращения. Отпуск приводит к распаду «свежего» мартенсита, устраняет напряжения, сохраняющиеся после закалки и отжига, и обеспечивает требуемый комплекс механических свойств.

Определение влияния многоступенчатой термической обработки на твердость показало значительное увеличение от 24-25 HRC в закаленном состоянии до 31-33 HRC для стали составов 2 и 4 после отжига при 760 °С, что косвенно указывает на уменьшение количества остаточного аустенита. Сталь состава 3, сохранила преимущественно аустенитную микроструктуру и отличается низкими значениями твердости, не превышающими 20 HRC.

По результатам изучения микроструктуры и фазового состава стали с 15 % хрома и 7 % никеля после многоступенчатой термической обработки показано, что для аустенито-мартенситной стали состава 2 промежуточный отжиг при 760 °С обеспечивает практически полное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение, о чем свидетельствует уменьшение подавляющего количества остаточного аустенита с 55,5 % (в закаленном состоянии) до 12,2 %. Дополнительное легирование стали состава 3 медью приводит к сохранению подавляющего объема остаточного аустенита (более 70 %), а механические свойства соответствуют метастабильным аустенитным сталям.

Таким образом, установлено влияние содержания дополнительных легирующих элементов, таких как молибден, вольфрам и медь. Показано, что избыточное количество как ферритообразующих, так и

аустенитообразующих элементов не позволяет повысить предел текучести более 865 МПа (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние многоступенчатой термообработки на механические свойства аустенито-мартенситных сталей

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

Таким образом, наибольший упрочняющий эффект после многоступенчатой термической обработки при сохранении высокой пластичности достигнут для наименее легированной стали аустенито-мартенситного класса с 15 % хрома (состав 2).

По результатам изучения микроструктуры посредством ПЭМ показано, что по границам пакетов и рек «свежего» мартенсита наблюдается множество частиц вторичной фазы с повышенной концентрацией хрома и молибдена, что позволяет отнести их к карбидам типа $Me_{23}C_6$.

Заключительный отпуск при 530 °С приводит к распаду «свежего» мартенсита и дополнительному уменьшению содержания остаточного аустенита с 12,2 % до 10,7 %, присутствующего в микроструктуре (рисунок 1) в виде блоков и прослоек.

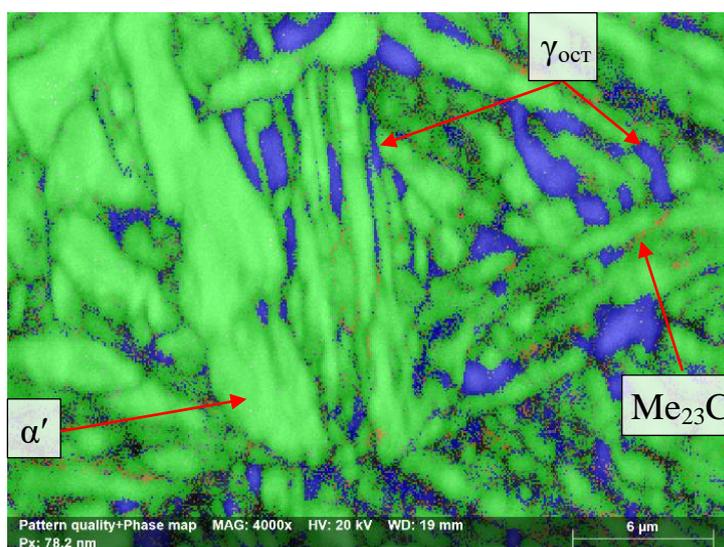


Рисунок 1 – Карта фаз стали состава 2 после отпуска при 530 °С: ■ - карбид $Me_{23}C_6$; ■ - α' (мартенсит); ■ - γ (остаточный аустенит)

Установлено, что заключительный отпуск при 530 °С приводит к увеличению доли специальных карбидов со стехиометрией $(Cr_{21}Mo_2)C_6$, чему способствует распад «свежего» мартенсита и частичное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение.

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

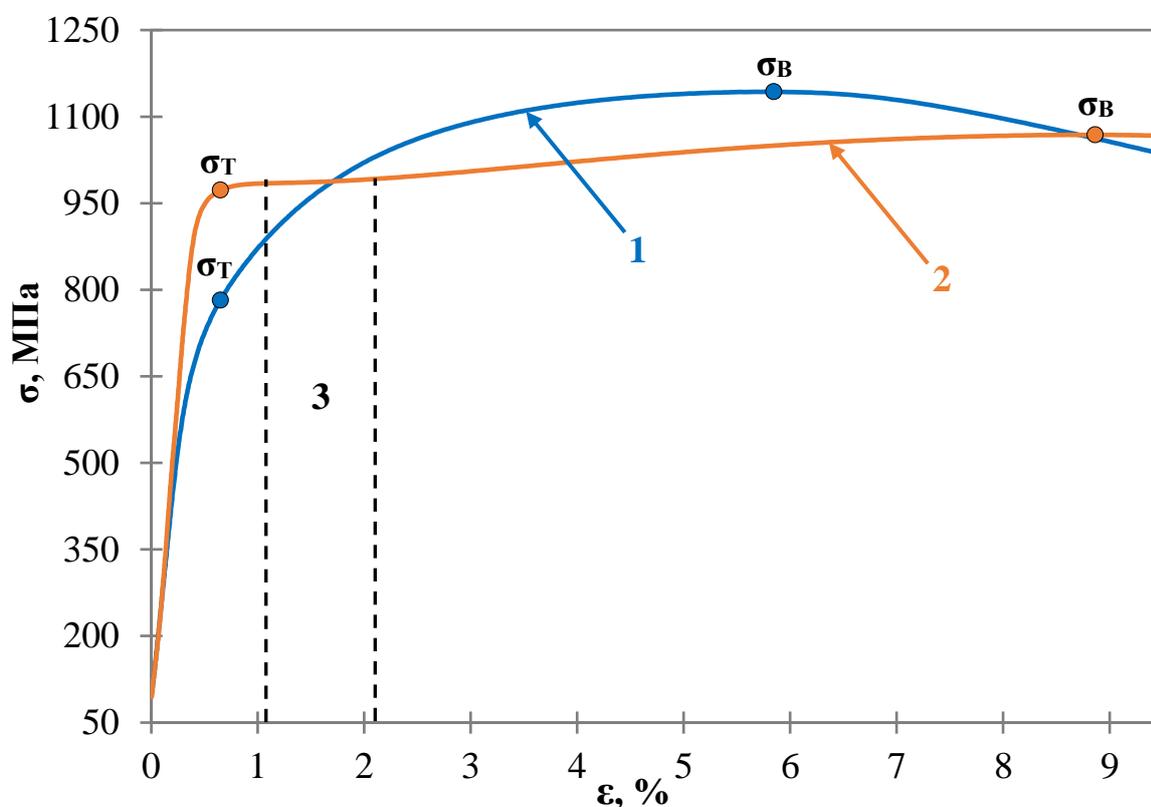


Рисунок 2 – Участок диаграммы растяжения разрывных образцов стали состава 2 в состояниях отжига при 760 °С (1); отпуска при 530 °С (2) с указанием площадки текучести (3)

Остаточный аустенит блочного типа отличается повышенной плотностью дислокаций и дефектов упаковки, чем расположенные между мартенситными рейками прослойки, и в большей степени склонен претерпевать мартенситное превращение (рисунок 3).

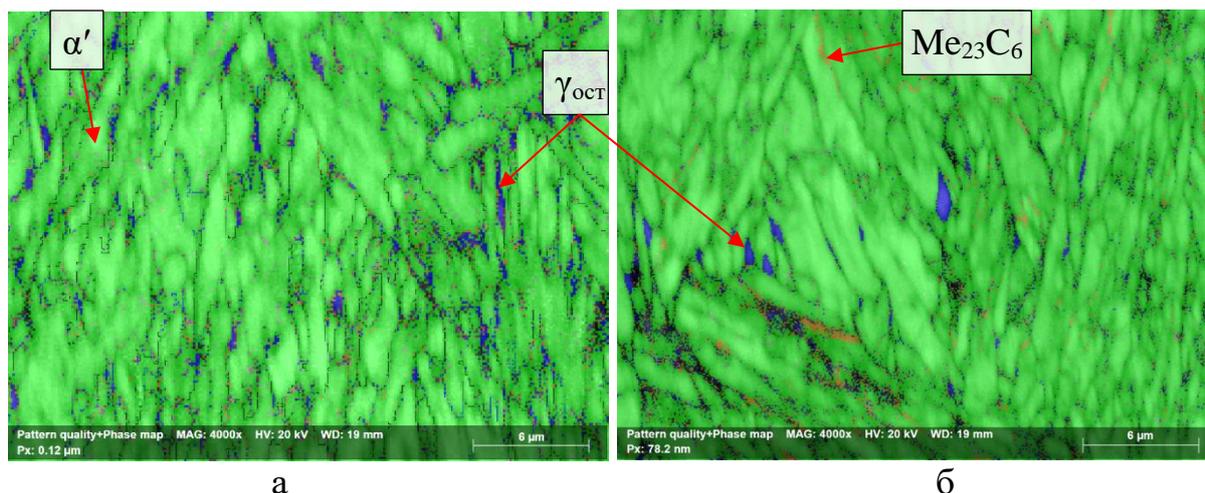


Рисунок 3 – Карта фаз зоны равномерного удлинения разрывного образца (а) и участка вблизи поверхности излома ударного образца (б) стали состава 2 после многоступенчатой термообработки: ■ - карбид $Me_{23}C_6$; ■ - α' (мартенсит); ■ - γ (остаточный аустенит)

Выделение карбидов в ходе заключительного отпуска при $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует обеднению гамма-твердого раствора по углероду, дополнительно уменьшив стабильность остаточного аустенита, и частичному превращению в мартенсит. По результатам механических испытаний выявлено смещение начала $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения в область упругой деформации с образованием мартенсита напряжения с высокой плотностью дислокаций, о чем свидетельствует уменьшение содержания остаточного аустенита в зоне равномерного удлинения до 5,3 %. Ударная вязкость аустенито-мартенситной стали при минус $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ после многоступенчатой термической обработки (84 Дж/см^2) уступает мартенситной стали с 13 % хрома (136 Дж/см^2), что обусловлено ограниченной деформационной стабильностью аустенита и высокой долей карбидов.

Показано, что аустенито-мартенситная сталь с 15 % хрома в условиях воздействия температур до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняет предел текучести более 920 МПа и предел прочности более 985 МПа, а также имеет удовлетворительную технологичность в интервале температур горячей пластической деформации от 1050 до $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, отсутствие видимых дефектов (трещины и рванины) на боковой поверхности и δ -феррита в микроструктуре.

В четвертой главе установлено влияние легирующих элементов на формирование комплекса прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости, а также микроструктуру и фазовый состав сталей мартенситного класса с содержанием хрома от 15 до 17 %.

Показано, что мартенситное превращение в стали различных составов с 15 % хрома протекает в интервале температур от $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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. Также низкая температура характерна для начала $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, не превышающая 654 °С, что может ограничить выбор температур при отпуске.

Показано, что в интервале температур нагрева под закалку от 930 до 960 °С у стали составов 6, 7 и 9 наблюдается выраженный пик твердости, что может свидетельствовать о процессах растворения карбидов типа $Me_{23}C_6$. Замена ванадия повышенным содержанием ниобия в стали состава 8 незначительно смещает данный пик твердости в область более высоких температур (990 °С). Для стали состава 9, с наибольшим содержанием ниобия, при закалке от 1050 °С также наблюдается максимум твердости, что связано с процессами начала растворения тугоплавких карбидов NbC.

Температуру нагрева под закалку, опираясь на данные по твердости, ограничили 960 °С для наименее легированной стали с 15 % хрома состава 6 и 980 °С - для стали составов 7 и 8. Температуру нагрева под закалку для стали с 17 % хрома, близкой по составу к дисперсионно-упрочняемой стали 17-4 PH установили 1030 °С.

Повторный рост твердости после отпуска в интервале температур от 530 до 620 °С 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 меди.

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

При определении механических свойств для повышения ударной вязкости и относительного удлинения температуру отпуска ограничили в интервале от 560 до 680 °С.

Наименее легированная сильными карбидообразующими элементами сталь состава 6 после отпуска при 560 и 590 °С имеет предел прочности не менее 1000 МПа и предел текучести не менее 931 МПа. Однако последующее увеличение температуры отпуска до 620 °С приводит к снижению предела текучести на 175 МПа. Последующее смещение температуры нагрева в межкритический интервал сопровождается незначительным увеличением прочностных свойств вследствие образования «свежего» мартенсита.

Относительное удлинение слабо подвержено изменению по мере увеличения температуры отпуска, сохраняясь в интервале от 16,5 до 19,5 %. Ударная вязкость при минус 40 °С по мере увеличения температуры отпуска возрастает от 102 до 146 Дж/см² и незначительно снижается после нагрева в межкритический интервал до 133 Дж/см².

Изменение механических свойств стали состава 7 имеет схожую со сталью состава 6 последовательность, но отличается менее интенсивным разупрочнением. 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 °С, что обусловлено дополнительным введением в состав молибдена. Однако, несмотря на высокий предел прочности, достигающий 1120 МПа после отпуска при 560 °С, предел текучести стали состава 7 в заданном интервале температур не превышает 920 МПа, не в полной мере обеспечивая требуемый уровень механических свойств.

Сталь состава 8 после отпуска при 590 и 620 °С имеет наилучшее сочетание прочностных свойств, относительного удлинения и ударной вязкости. 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.

Мартенситная сталь с 17 % хрома состава 9 имеет высокий уровень прочностных свойств в интервале температур от 590 до 650 °С, сохраняя предел прочности более 1026 МПа. Повышенная в сравнении со сталями с 15 % хрома стойкость к разупрочнению в указанном диапазоне температур отпуска, предположительно, обусловлена высоким содержанием в составе меди и ниобия, оказывающим положительное влияние посредством дисперсионного упрочнения.

Обратной стороной является невысокий уровень пластичности, о чем свидетельствует относительное удлинение не более 16,5 %, и низкая ударная вязкость при минус 40 °С, незначительно возрастающая от 87 до 110 Дж/см² по мере повышения температуры отпуска в диапазоне от 590 до 650 °С.

Таким образом, мартенситные стали с 15-17 % хрома после высокого отпуска в интервале температур от 560 до 650 °С имеют относительное удлинение не менее 16 % и ударную вязкость при минус 40 °С не менее 87 Дж/см².

Однако различное содержание сильных карбидообразующих элементов, таких как молибден, ванадий и ниобий, а также введение до 3,1 % меди в состав стали с 17 % хрома оказывает значительное влияние на возможность достижения требуемых прочностных свойств (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние температуры отпуска (°С) мартенситных сталей на достижение требуемых прочностных свойств (МПа)

Состав стали	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
Мартенситные стали с 15 % Cr						
6	590 ¹ , 620 ²		560, 590		560, 590 ²	
7	560, 590, 620		560, 590		-	
8	620		590		590	
Мартенситная сталь с 17 % Cr						
9	620, 650		590, 620		590	
¹⁾ – предел текучести достигнут с запасом менее 35 МПа; ²⁾ – предел текучести достигнут с запасом менее 5 МПа.						

Установлено, что в микроструктуре мартенситных сталей с 15 % хрома присутствуют карбиды различного состава. Наиболее крупные из них имеют повышенную концентрацию хрома, который также может быть частично замещен молибденом и ванадием. Данные карбиды имеют форму близкую к вытянутой или многогранной, а их размеры варьируются от 0,2 до 1,0 мкм. Также во всех мартенситных сталях с 15 % хрома наблюдаются карбиды на основе ниобия, имеющие равноосную форму и размеры не более 60 нм (рисунок 4).

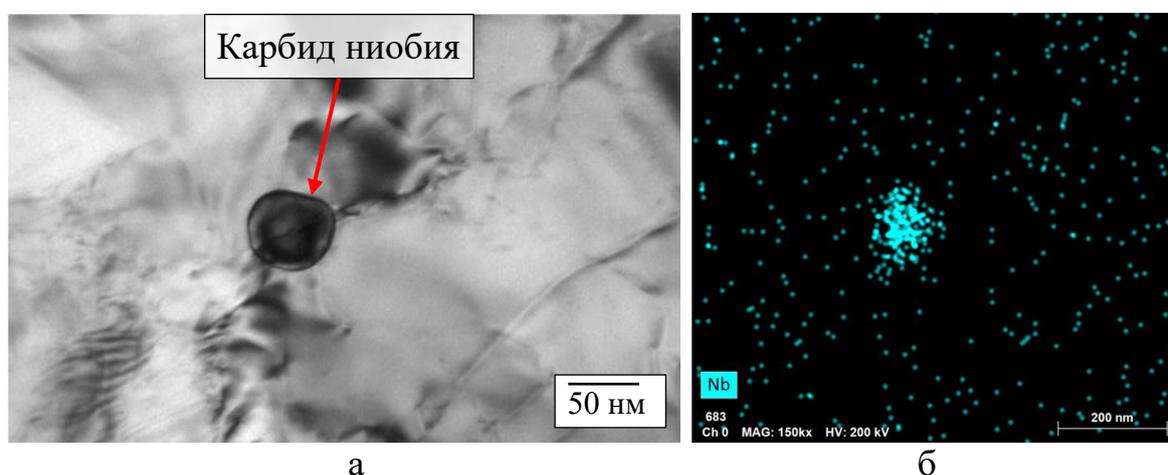


Рисунок 4 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и карта распределения Nb (б) в стали состава 8 после отпуска при 620 °С

Сталь с 17 % хрома отличается значительным укрупнением (до 0,65 мкм) карбидов ниобия, что частично обусловлено их выделением на стадии технологического производства и в ходе нагрева под закалку, температура которого не менее, чем на 50 °С выше в сравнении со сталями с 15 % хрома (рисунок 5, а). Также микроструктура стали с 17 % хрома включает

множество дисперсных частиц меди практически нерастворимой (менее 0,3 % при 650 °С) в ОЦК решетке (рисунок 5, б).

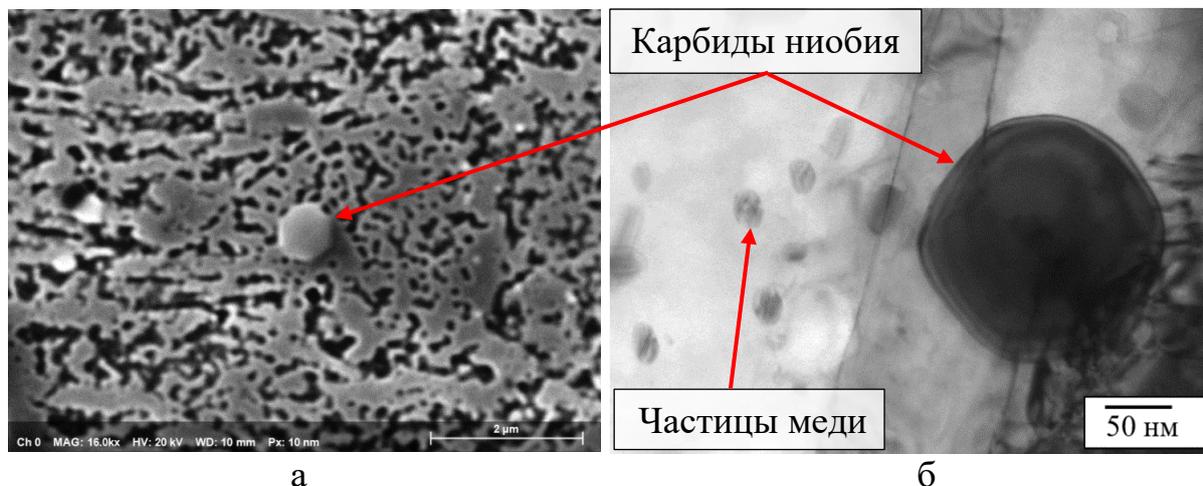


Рисунок 5 – Микроструктура (а) и светлопольное изображение (б) частиц вторичных фаз: NbC (а, б) и ϵ -Cu (а) в стали состава 9 после отпуска при 620 °С

Установлено, что в состоянии отпуска при 620 °С эффект дисперсионного упрочнения посредством частиц вторичных фаз для мартенситных сталей с 15 % хрома определяется преимущественно карбидами ниобия, варьируясь от 49 до 87 МПа в зависимости от содержания. Для стали с 17 % хрома преимущественное значение имеют частицы меди, способные повысить предел текучести до 50 МПа.

Показано, что увеличение температуры отпуска от 590 до 620 °С приводит к интенсивному образованию метастабильного ревертированного аустенита в количестве 11 % для наименее легированной стали с 15 % хрома состава 6. Нагрев в межкритический интервал температур более 650 °С приводит к дестабилизации ревертированного аустенита и превращению его подавляющего количества в «свежий» мартенсит.

Легирование молибденом стали состава 7 смещает точку A_{C1} в область более высоких температур и приводит к уменьшению количества как остаточного, так и ревертированного аустенита, количество которого не превышает 8 %. Однако изменение фазового состава сохраняет схожую с предыдущей сталью последовательность. Замена в стали состава 8 ванадия повышенным содержанием ниобия в присутствии молибдена дополнительно увеличивает температуру начала фазовых превращений (A_{C1}) и уменьшает количество углерода в твердом растворе, обеспечивая менее интенсивное образование ревертированного аустенита, характерное для прочих опытных сталей с 15 % хрома.

Повышенное содержание ферритообразующих элементов в стали с 17 % хрома позволяет избежать образования в стали ревертированного аустенита. Вместе с этим высокое содержание меди, оказывающей

благоприятное влияние на процессы диффузии никеля, способствует сохранению остаточного аустенита в большем количестве (не менее 11 %), чем в сталях с 15 % хрома.

Показано, что образование метастабильного ревертированного аустенита в ходе отпуска при температуре близкой к точке A_{C1} способствует снижению предела текучести при незначительном увеличении пластичности (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние частиц вторичных фаз и ревертированного аустенита на механические свойства опытных сталей с 15-17 % хрома

Состав стали	$T_{\text{закалки}}$	$T_{\text{отпуска}}$	A_{C1}	$\gamma_{\text{ост}}$	$\gamma_{\text{рев}}$	σ_B	σ_T	δ
	°C			%		МПа		%
6	960	590	625	6,3	1,6	1057	933	17
		620			11,3	992	758	19,5
7	980	590	640	3,5	3,5	1081	910	16,5
		620			7,9	1011	817	17,5
8	980	590	654	6,1	-	1064	984	18
		620			0,3	985	850	19
9	1030	590	633	11,9	-	1115	981	16,5
		620			1,3	1060	898	16

Таким образом, повышенное содержание карбидообразующих элементов, преимущественно ниобия и молибдена, позволяет уменьшить количество остаточного и ревертированного аустенита, обеспечивая требуемый комплекс прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости после высокого отпуска (не менее 590 °C).

В пятой главе установлено влияние содержания хрома на стойкость сталей мартенситного и переходного классов к углекислотной коррозии в широком диапазоне температур и степени концентрации ионов хлора. Показано, что в условиях длительной выдержки (720 ч) при температуре 150 °C и концентрации NaCl в водном растворе до 5 % скорость равномерной коррозии аустенито-мартенситной стали с 15 % хрома не превышает 0,001 мм/год, что значительно превосходит допустимый минимум (не более 0,1 мм/год). Также отмечена высокая стойкость стали аустенито-мартенситного класса к локальной коррозии, о чем свидетельствует отсутствие повреждений на поверхности.

Установлено, что увеличение содержания хрома от 13 до 15-17% в условиях высокого общего и парциального давления углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии, позволяет значительно уменьшить скорость равномерной коррозии, в особенности при 150 °C и концентрации NaCl до 9 % (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние параметров среды на скорость равномерной коррозии сталей мартенситного класса с 13-17 % хрома

Состав сталей	Средняя скорость равномерной коррозии, мм/год					
	40 °С	90 °С				150 °С
	Концентрация NaCl, г/л					
	10	10	50	200	360	10
Мартенситная сталь с 13 % Cr						
1	0,002	0,002	0,004	0,031	0,027	0,130
Мартенситные стали с 15 % Cr						
6	0,010	0,002	0,004	0,002	0,010	0,016
7	0,007	0,003	0,004	0,001	0,011	0,014
8	0,001	0,002	0,004	0,001	0,014	0,016
Мартенситная сталь с 17 % Cr						
9	0,008	0,003	0,005	0,001	0,008	0,009
Параметры среды: объем водного р-ра 4 л, 0,75 г/л HCO_3^- ; $P_{\text{CO}_2} = 17,46$ МПа, $P_{\text{общ}} = 17,63$ МПа, скорость потока 1 м/с, время выдержки 240 ч						

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

Влияние степени минерализации на скорость развития углекислотной коррозии неоднозначно и имеет двоякий эффект. Повышение концентрации растворенной соли может привести к снижению растворимости CO_2 , тем самым уменьшая скорость коррозии. Обратной стороной является более активное разрушение пассивирующей пленки хлорид-ионами.

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 CO_2 .

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.

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.

Испытание в модельных средах, имитирующих воздействие азотной кислоты и ее совместное влияние с сернистой кислотой, в условиях воздействия парциального давления CO₂ (8,1 МПа) при температуре 90 °С показало высокую стойкость сталей с 15 и 17 % хрома, скорость равномерной коррозии которых не превысила 0,006 м/год.

Мартенситные стали до 15 и 17 % хрома практически не подвержены локальной коррозии в моделируемых средах в присутствии оксидов серы (IV) SO₂ и азота (IV) NO₂ различной концентрации, 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.

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 %.

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 дисперсионного упрочнения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ:

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

06X17H5M1B 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Pumpyansky D. A. Features of phase transformations in martensitic class steel for oil grade high-strength corrosion-resistant pipes /, D. A. Pumpyansky, I. Yu. Pyshmintsev, S. M. Bitjukov, E. S. Alieva, **A. A. Gusev**, S. B. Mikhailov, M. L. Lobanov // Metallurgist. – 2022. – V. 65. – № 11-12. – P. 1245-1254. (1,13 п.л./0,1 п.л.) (Web of Science, Scopus).

2. Pumpyansky D. A. Features of microstructure, phase composition and strengthening capability of stainless steels with 13 - 17 % Cr / D. A. Pumpyansky, I. Yu. Pyshmintsev, Bitjukov S. M., M. A. Gervas'ev, **A. A. Gusev** // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2022. – V. 52. – № 9. – P. 844-851. (0,89 п.л./0,5 п.л.) (Scopus).

3. Pyshmintsev. I. Yu. Effect of retained austenite on mechanical properties of steel with 15 % Cr. / Yu. Pyshmintsev, S. M. Bitjukov, **A. A. Gusev** // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2023. – V. 66. – № 5. – P. 571-579. (1,0 п.л./0,6 п.л.) (Scopus).

Другие публикации:

4. **Гусев А. А.** Структура и свойства высокохромистых сталей группы прочности X8013Cr // **А. А. Гусев**, Е. С. Алиева, Н. П. Ануфриев // Уральская школа молодых металлургов: сборник материалов XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых Екатеринбург: Издательство Уральского университета, Екатеринбург, 03–07 февраля 2020. С. 235-238. (0,38 п.л. / 0,12 п.л.)

5. Битюков С. М. Исследование сталей, перспективных для высокопрочных обсадных и насосно-компрессорных труб группы прочности Q125, стойких к углекислотной коррозии // С. М. Битюков, Н. П. Ануфриев, **А. А. Гусев**, А. М. Арсенкин, А. Н. Мальцева // Сборник докладов XXIV Международной научно-практической конференции ТРУБЫ-2021 – 2021. – Челябинск – АО «РусНИТИ». – С. 115-117. (0,25 п.л. / 0,15 п.л.)

6. Лобанова Л. А. Влияние дополнительного легирования и термической обработки на фазовый состав и свойства коррозионностойкой стали типа 15-17Cr // Л. А. Лобанова, **А. А. Гусев**, С. М. Битюков, И. Ю. Пышминцев, М. Л. Лобанов // Уральская школа молодых металлургов: сборник материалов XXII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых

Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур, Екатеринбург, 23–27 октября 2023. – С. 299-303. (0,5 п.л. / 0,08 п.л.)