

На правах рукописи



Софрыгина Ольга Андреевна

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ЗА СЧЕТ
РАЦИОНАЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ

Специальность 05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на кафедре термообработки и физики металлов.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Пышминцев Игорь Юрьевич

Официальные оппоненты: Смирнов Михаил Анатольевич,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный
университет»
(национальный исследовательский университет),
профессор кафедры металловедения и физики
твердого тела

Михайлов Сергей Борисович,
кандидат технических наук, доцент
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»,
доцент кафедры металловедения

Ведущая организация ОАО «Челябинский металлургический комбинат»

Защита состоится «30» ноября 2012г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. Мт-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «30» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



д.т.н., проф. Мальцева Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

При изготовлении высокопрочных труб нефтяного сортамента (минимальный предел текучести 724 МПа) из хромомарганцевых марок стали с целью обеспечения высокой эксплуатационной надежности при воздействии низких температур и коррозионно-активных сред применяется легирование молибденом в количестве 0,30...0,65 %, что увеличивает прокаливаемость и существенно изменяет поведение стали при отпуске.

Для повышения конкурентоспособности продукции актуальна разработка альтернативных, экономически эффективных систем легирования и микролегирования, в том числе бором, хромомарганцевых марок стали, их научное обоснование и оценка возможности обеспечения высокого комплекса специальных свойств.

За счет того, что микролегирование бором значительно повышает прокаливаемость стали, данный подход широко применяется в машиностроении при производстве крупногабаритных изделий из среднеуглеродистых марок стали, обеспечивая при этом снижение содержания дорогостоящих легирующих элементов в стали, в том числе молибдена. В мировой практике примеров использования микролегирования бором в серийном производстве бесшовных труб специального назначения нет, поскольку, согласно литературным данным, бор может неблагоприятно влиять на ударную вязкость стали и причины этого подробно не изучены.

Современные технологии обеспечивают массовое производство стали высокого качества, в первую очередь, низкое содержание вредных примесей ($P \leq 0,015 \%$, $S \leq 0,010 \%$). Однако представляет интерес изучить особенности возможного проявления отпускной хрупкости в хромомарганцевых марках стали с различными системами легирования, в том числе с микролегированием бором как причины снижения ударной вязкости.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (тема № 2218), федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 гг.).

Цель данной работы - разработка комплексного, экономически эффективного легирования и микролегирования стали, в том числе бором, и технологии термической обработки для обеспечения высокой прочности и эксплуатационной надежности при воздействии низких температур и коррозионно-активных сред применительно к производству бесшовных труб нефтяного сортамента.

Согласно поставленной цели, в работе необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить особенности формирования микроструктуры хромомарганцевых марок стали с различной системой легирования и микролегирования при ускоренном охлаждении. Разработать подходы к прогнозированию прокаливаемости труб при охлаждении в современных закалочных устройствах и выбору систем легирования (микролегирования) для обеспечения заданного сочетания прочности, хладостойкости и стойкости против сульфидного коррозионного растрескивания.

2. Исследовать особенности влияния легирования молибденом и микролегирования бором хромомарганцевых марок стали на микроструктуру и механические свойства в условиях производства бесшовных труб нефтяного сортамента, упрочняемых закалкой с отпуском. Определить возможность экономного легирования стали для труб с минимальным пределом текучести 724 МПа.

3. Разработать рекомендации по применению хромомарганцевых марок стали с микролегирующими добавками бора в производстве бесшовных труб нефтяного сортамента, включая химический состав и технологию термической обработки, с обеспечением прочности и высокой эксплуатационной надежности.

Научная новизна.

Определены целесообразные диапазоны варьирования содержания легирующих элементов в хромомарганцевой стали для достижения хладостойкости, определяемой по критерию $KCV \geq 70$ Дж/см² при температуре испытания минус 60 °С, высокопрочных труб нефтяного сортамента, упрочняемых закалкой с отпуском.

Установлено, что современные хромомарганцевые марки стали с низким содержанием вредных примесей ($S \leq 0,007$ %, $P \leq 0,011$ %) склонны к обратимой отпускной хрупкости, что проявляется при понижении температуры испытания до минус 60 °С, а введение добавок бора повышает склонность к охрупчиванию. Для стали с мелким исходным зерном аустенита (10...15 мкм) особенностью излома в охрупченном состоянии является доминирование транскристаллитного разрушения по механизму квазискола, а при увеличении размера зерна (до 60 мкм) излом становится межкристаллитным.

Показано, что эффективным в подавлении обратимой отпускной хрупкости в условиях производства бесшовных труб наряду с ускоренным охлаждением после отпуска может быть увеличение выдержки при высоком отпуске или формирование смешанных структур при закалке: наличие нижнего бейнита в количестве не более 10 % (прерывистая закалка) или избыточного феррита в виде прослоек (межкритическая закалка), разделяющих участки мартенсита. Положительный эффект от формирования смешанных структур достигается при условии измельчения исходного зерна аустенита путем проведения закалки с температуры выше A_{c3} , в случае межкритической закалки это проведение предварительной полной закалки.

Достоверность основных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием апробированных и контролируемых методик исследования в лабораторных и производственных условиях, статистической обработкой данных, воспроизводимостью полученных результатов, а также широким опробованием в промышленных условиях разработанных химических составов и технологии термической обработки.

Практическая значимость работы.

На основе результатов проведенных исследований определены эффективные способы комплексного легирования молибденом и микролегирования бором хромомарганцевых марок стали и созданы технологические подходы для обеспечения прочности и высокой эксплуатационной надежности применительно к современному производству бесшовных труб нефтяного сортамента, упрочняемых закалкой с отпуском.

В соответствии разработанным в диссертации рекомендациям, в ОАО «Синарский трубный завод» (далее по тексту ОАО «СинТЗ») освоены новые хромомарганцевые борсодержащие марки стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА и выпущены промышленные партии труб (110,4 тн) с толщиной стенки от 7,7 до 19 мм групп прочности Е, Л, М с пределом текучести от 552 до 965 МПа. Предложенные марки стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА аттестованы в качестве материала для производства высокопрочных труб, стойких против воздействия низких температур и сероводородсодержащих коррозионно-активных сред. Ожидаемый экономический эффект, рассчитанный исходя из годового объема производства труб данного сортамента в условиях ОАО «СинТЗ» составляет 34 млн. рублей.

На защиту выносятся:

- особенности формирования микроструктуры в хромомарганцевых марках стали с различными добавками молибдена и бора в результате

непрерывного охлаждения и связь микроструктуры с характеристиками прокаливаемости при закалке бесшовных труб в современных устройствах охлаждения;

- влияние параметров отпуска на закономерности разрушения и особенности проявления обратимой отпускной хрупкости закаленных хромомарганцевых марок стали при содержании $S \leq 0,007 \%$, $P \leq 0,011 \%$ в зависимости от дополнительного легирования и микролегирования;

- эффективные способы подавления развития обратимой отпускной хрупкости, их научное обоснование и применимость к промышленным условиям термической обработки труб;

- результаты промышленного опробования новых хромомарганцевых борсодержащих марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА в изготовлении высокопрочных бесшовных труб нефтяного сортамента с оценкой достижения стойкости против воздействия низких температур и коррозионно-активных сред.

Апробация работы.

Основные положения диссертации и ее отдельные результаты были доложены и обсуждены на X Международной научно - технической Уральской школе - семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2009), VIII Научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «СинТЗ» (Каменск-Уральский, 2010), XVII Международной научно - технической конференции «Трубы – 2010» (Челябинск, 2010), XVIII Международной научно - технической конференции «Трубы – 2011» (Челябинск, 2011), X Научной – практической конференции «Новые перспективные материалы, оборудование и технологии для их производства» (Москва, 2011), Международной конференции (XXI Уральской школе) молодых металловедов-термистов (Магнитогорск, 2012), VIII Молодежной научно-практической конференции ОАО «ТМК» (Сочи, 2012).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, три из которых – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 частей, заключения и списка используемых источников из 96 наименований, изложена на 205 страницах, включает 61 рисунка, 20 таблиц, 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, дано общее направление работы.

В **первой части** приведен анализ литературных данных и освещены задачи исследования по теме диссертации.

Аналитический обзор содержит теоретические аспекты влияния химического состава на устойчивость переохлажденного аустенита и закономерности отпуска среднеуглеродистых низколегированных марок стали. Основные легирующие элементы (Mn, Cr, Mo, Ni и др) в различной степени повышают устойчивость переохлажденного аустенита против распада по первой ступени превращения, а наибольшее влияние оказывает микролегирование бором. Бор, являясь поверхностно активным элементом по отношению к γ -твердому раствору, при оптимальном содержании 0,001...0,005 % образует на поверхности зерен аустенита одноатомный или близкий к этому адсорбционный слой. Рассмотрено влияние легирования, в том числе карбидообразующих элементов (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti) на формирование механических свойств стали при отпуске.

Проведен анализ работ, посвященных изучению влияния различных факторов, в том числе химического состава, микроструктуры и прочности стали на вязкость и хладостойкость. В развитии обратимой отпускной хрупкости ведущая роль отводится сегрегации вредных примесей P, As, Sn, Sb

по границам зерен. Принимая во внимание, что бор является горофильным элементом и может оказать влияние на развитие отпускной хрупкости, большое внимание в аналитическом обзоре уделено проведенным исследованиям различных борсодержащих марок стали. Показано, что вопрос влияния микролегирования бором на охрупчивание стали при отпуске остается весьма спорным.

Проведен анализ зарубежной нормативно – технической документации, разработанной ведущими мировыми производителями и исследователями труб: American Petroleum Institute (API), National Association of Corrosion Engineers (NACE), American Society for Testing and Materials (ASTM), Sumitomo Metal Industries, Nippon Steel Corporation, что позволило сформулировать основные принципы изготовления высокопрочных труб нефтяного сортамента, упрочняемых закалкой с отпуском, с применением современных устройств термической обработки, а также подходы к рациональному легированию и микролегированию, в том числе бором, с целью достижения специальных свойств.

Поскольку общепризнанным положением является, что ключевой фактор достижения высокой прочности и специальных свойств в производстве труб нефтяного сортамента – прокаливаемость, отвечающая содержанию мартенсита при закалке не менее 50 % и 90 % в структуре в зависимости от назначения труб, представляет интерес определить действие данного фактора в случае применения микролегирования стали бором.

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

Материалом исследования в данной работе выбраны хромомарганцевые марки стали 32ХГ и легированные молибденом 32ХГМА (0,30...0,40 % Мо), 32ХМА-3 (0,50...0,65 % Мо), которые серийно используются в ОАО «СинТЗ» при изготовлении труб нефтяного сортамента высоких групп прочности (М (аналог P110 по классификации API) с σ_T 724...965 МПа; Q125 по классификации API с σ_T 862...1034 МПа; Р (аналог Q135 по классификации API) с σ_T 930...1137 МПа) в соответствии с ГОСТ 633, ГОСТ 632, API 5СТ,

ISO 11960: 2004, ГОСТ Р 53366 и новые экспериментальные борсодержащие марки стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА с различными системами легирования и микролегирования элементами: Mo, V, Nb, B.

Таблица 1 Химический состав исследуемых марок стали

Марка стали	Массовая доля элементов, %											
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	B	S	P	Ni	Cu
32ХФРА	0,34	0,40	0,82	1,18	-	0,05	0,05	0,004	0,002	0,009	0,31	0,14
32ХБРА	0,33	0,34	0,78	1,37	-	-	0,08	0,003	0,002	0,010	0,31	0,13
32ХГМРА	0,32	0,35	0,83	0,86	0,16	-	-	0,003	0,004	0,010	0,33	0,20
32ХГМФРА	0,33	0,35	0,81	0,86	0,16	0,05	0,05	0,003	0,004	0,008	0,31	0,20
32ХМА-3	0,32	0,36	0,82	1,00	0,53	-	-	-	0,007	0,011	0,31	0,01
32ХГМА	0,32	0,39	0,80	1,02	0,33	-	-	-	0,006	0,011	0,07	0,01
	0,32	0,34	0,79	0,99	0,32	-	-	-	0,005	0,010	0,06	0,01
	0,31	0,36	0,81	1,00	0,31	-	-	-	0,006	0,011	0,06	0,01
32ХГ	0,32	0,28	0,70	1,00	-	-	-	-	0,005	0,011	0,05	0,01
	0,32	0,25	0,73	1,03	-	-	-	-	0,006	0,009	0,09	0,11
	0,34	0,30	0,72	1,08	-	-	-	-	0,005	0,008	0,14	0,20
	0,33	0,25	0,76	1,04	-	-	-	-	0,004	0,009	0,15	0,17
0,02-0,03 % Al; 0,006-0,010 % N												

Основа Fe

Микролегирование борсодержащих марок стали V, Nb производилось с целью формирования дисперсных карбо - нитридных частиц, сдерживающих рост зерна аустенита при нагреве и разупрочнение стали при отпуске.

Выплавка экспериментальных борсодержащих марок стали 32ХБРА (90,5 тн) и 32ХФРА (56,8 тн) проведена в ОАО «Уральская сталь», 32ХГМРА (155,8 тн) и 32ХГМФРА (85,1 тн) - ОАО «Волжский трубный завод» с введением 0,024 % титана для связывания азота в количестве одной плавки каждой марки стали. Прокат и термическая обработка опытно – промышленных партий труб проведены в ОАО «СинТЗ».

Термическая обработка проводилась на специализированных участках термической обработки труб нефтяного сортамента, в состав которых входят нагревательные печи, оснащенные механизмом шагающих балок, точность нагрева составляет $\pm 5..10$ °С; закалочный четырехсекционный радиальный многосопловой спрейер с расходом воды до 560 м³/час на каждую секцию, обеспечивающий интенсивный отвод тепла с поверхности труб.

Температурный режим обработки труб включает аустенитизацию при температуре $A_{c3} + 50 \div 70$ °С, охлаждение до температуры не более 100 °С и отпуск в диапазоне температур 550...720 °С, общее время нахождения труб в печах нагрева под закалку и отпуск 50...70 минут, что обеспечивает равномерный прогрев по длине и сечению труб.

Построение термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита проводилось с использованием дилатометрического метода по средствам закалочного дилатометра «Linses L78 R.I.T.A.» при скоростях охлаждения от 0,1 до 50 °С/с. Построение кривых прокаливаемости осуществлялось методом торцевой закалки Джомини по ГОСТ 5657-69, ASTM A255-2010.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 25» при увеличениях 100...1000 крат. Металлографические исследования при увеличении более 1000 крат. и фрактографические исследования поверхностей разрушения образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6490LV». Изучение тонкого строения микроструктуры проводили путем электронно-микроскопических исследований тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Механические испытания (растяжение по ГОСТ 10006-80, ударный изгиб по ГОСТ 9454-78, контроль твердости по ГОСТ 9013-59) проводили в соответствии с требованиями нормативной документации на трубы: ГОСТ 633, ГОСТ 632, API 5CT, ISO 11960: 2004, ГОСТ Р 53366.

Испытания на стойкость материала против сульфидного коррозионного разрушения под напряжением (СКРН) проводили по методу А стандарта NACE TM 0177-2005 в испытательном водном растворе: 5 % NaCl и 0,5 % CH_3COOH , насыщенном сероводородом при давлении 0,1 МПа в течение 720 часов.

Третья часть посвящена результатам исследования микроструктуры хромомарганцевых марок стали с различной системой легирования и

микролегирования в закаленном состоянии. Изучены кинетика превращения переохлажденного аустенита, влияние температуры на рост зерна аустенита при нагреве и характеристики прокаливаемости.

По данным дилатометрических исследований определены критические точки $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в марках стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА, 32ХГМА и построены термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. Температурные области перлитного и промежуточного превращений разделены зоной повышенной устойчивости переохлажденного аустенита, верхняя критическая скорость охлаждения, определяемая скоростью подавления распада по промежуточному механизму, составила ~ 15 °C/с для марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, ~ 10 °C/с - 32ХГМА, ~ 5 °C/с - 32ХГМРА, 32ХГМФРА. Комплексное легирование 0,16 % Мо - 0,003 % В обеспечивает более высокую устойчивость переохлажденного аустенита хромомарганцевой стали, чем легирование одним молибденом в удвоенном количестве 0,33 %.

Установлено, что в борсодержащих марках стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА с микролегирующими добавками 0,05 % V, 0,05 % и 0,08 % Nb в интервале температур аустенитизации 830...950 °C формируется однородная мелкодисперсная микроструктура, средний размер зерна аустенита сохраняется на уровне 10...15 мкм.

Результаты торцевой закалки Джомини с температур аустенитизации 870...930 °C показали, что при одинаковой хромомарганцевой основе при комплексном микролегировании 0,08 % Nb - 0,003 % В в марке стали 32ХБРА и 0,05 % Nb - 0,05 % V - 0,004 % В в марке стали 32ХФРА достигается прокаливаемость эквивалентная прокаливаемости при содержании молибдена 0,30...0,35 % в марке стали 32ХГМА. Марки стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА с комплексным легированием 0,16 % Мо - 0,003 % В обеспечивают прокаливаемость в 1,5 раза выше, чем марка стали 32ХГМА.

По результатам оценки прокаливаемости в трубах различных типоразмеров, закаленных в спрейнере, определено, что достижение не менее

90 % мартенсита в микроструктуре возможно для марок стали 32ХБРА, 32ХФРА в трубах с толщиной стенки 13 мм, а марки стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА обеспечивают «сквозную» прокаливаемость в трубах с максимальной исследуемой толщиной стенки 23 мм. Найдено, что для прогнозирования глубины прокаливаемости по толщине поперечного сечения труб с получением не менее 90 % мартенсита в микроструктуре можно с достаточной для инженерной практики точностью использовать показатель прокаливаемости по результатам торцевой закалки Джомини.

Качественный фазовый анализ при электронно-микроскопических исследованиях по длине торцевых проб из марок стали 32ХФРА, 32ХГМРА свидетельствует о наличии в микроструктуре феррита (α - Fe), остаточного аустенита (γ - Fe) и карбидов (Fe_3C) в закаленном состоянии. Основной структурной составляющей является реечный мартенсит. В результате закалки марки стали 32ХФРА на твердость 38 HRC, что соответствует содержанию не менее 50 % мартенсита, установлено, что микроструктура состоит из нескольких типов: мартенсит, бейнит (нижний и верхний) и в малом количестве присутствует избыточный феррит.

Четвертая часть посвящена выбору оптимальных режимов термической обработки (закалки с отпуском), обеспечивающих высокий комплекс механических свойств (минимальный предел текучести 724 МПа) и хладостойкости, определяемой по критерию $\text{KCV} \geq 70 \text{ Дж/см}^2$ при температуре испытания минус 60 °С. Проведено исследование влияния параметров отпуска на ударную вязкость, особенностей проявления отпускной хрупкости и микроструктуры после различных вариантов обработки.

В результате термической обработки марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА по режиму закалки 870 °С с отпуском 580 °С, 50 минут уровень прочностных свойств составляет: $\sigma_{\text{в}} \geq 931 \dots 1000 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{т}} \geq 862 \dots 930 \text{ МПа}$, что соответствует высоким группам прочности Q 125, P (Q 135) по ГОСТ 633, ГОСТ Р 53666, API 5CT. С повышением температуры отпуска прочностные свойства снижаются до уровня групп прочности Л

(аналог C95 по классификации API) с σ_T 654...862 МПа, E (аналог N80 тип Q по классификации API) с σ_T 552...758 МПа при отпуске 700 °C.

Отмечено, что комплексное легирование 0,16 % Mo - 0,003 % V марок стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА позволяет проводить нагрев при отпуске до более высоких температур, примерно на 30 °C выше, в достижении конкретной группы прочности, чем борсодержащие марки стали аналоги без молибдена 32ХБРА, 32ХФРА. Марка стали 32ХГМФРА с комплексным легированием 0,16 % Mo - 0,05 % V - 0,05 % Nb - 0,003 % V при одной хромомарганцевой основе не уступает легированию молибденом в количестве 0,50...0,65 % марки стали 32ХМА-3 в достижении прочностных свойств после закалки с отпуском.

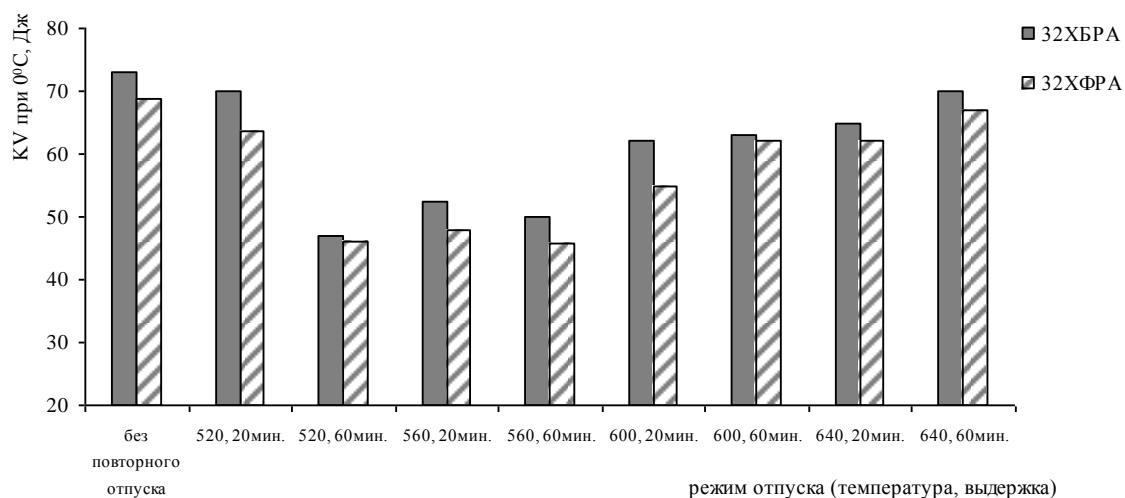
Для марок стали 32ХБРА, 32ХФРА с полной заменой легирования молибденом на микролегирование бором в комплексе с ванадием, ниобием требуемый уровень хладостойкости получен при отпуске 700 °C ($KCV^{60^\circ C} = 92...120$ Дж/см²) с уровнем прочностных свойств групп прочности Л (C95), E (N80 тип Q). Для марок стали с частичным снижением содержания молибдена до 0,16 % и с добавками бора (32ХГМРА) и комплекса ванадий – ниобий - бор (32ХГМФРА) требуемый уровень хладостойкости получен при отпуске 640 °C ($KCV^{60^\circ C} = 101...138$ Дж/см²) с уровнем прочностных свойств групп прочности М (P110) с σ_T 724...965 МПа.

Сравнительный анализ марок стали 32ХГ (без дополнительного легирования) и 32ХБРА с более высоким содержанием хрома (1,37 % против 1,0 %) и наличием микролегирования 0,08 % Nb - 0,003 % V показал, что последняя отличается пониженным уровнем хладостойкости после закалки с отпуском при одном уровне прочностных свойств.

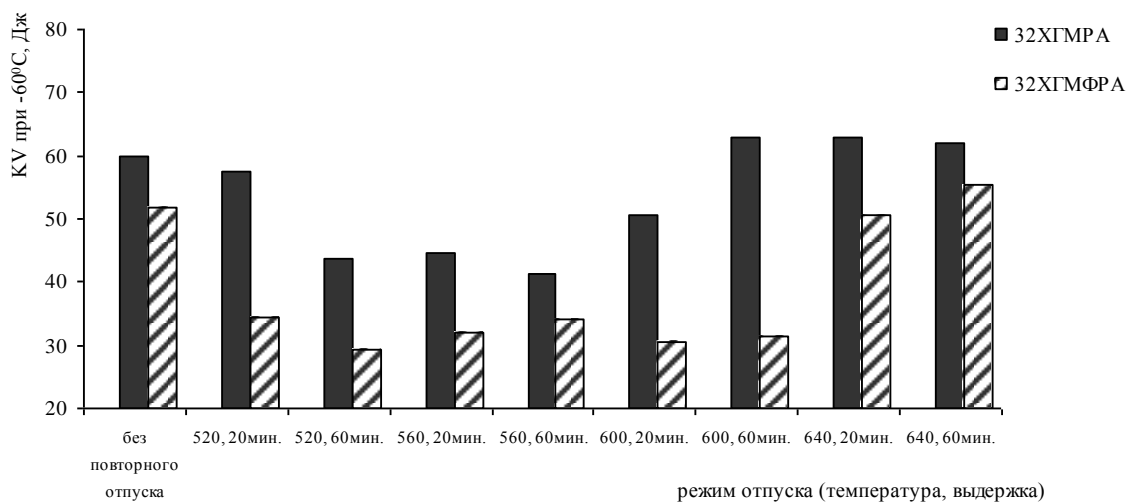
Установлено, что хромомарганцевые марки стали как без введения дополнительных легирующих элементов, так и с комплексным легированием молибденом и (или) микролегированием ванадием, ниобием, бором склонны к отпускной хрупкости в разной степени ее проявления и это охрупчивание обратимо. По результатам определения склонности к отпускной хрупкости

борсодержащие марки стали 32ХБРА, 32ХФРА подвержены охрупчиванию в большей степени, чем марка стали 32ХГ.

Изучено влияние параметров отпуска на ударную вязкость (кинетика отпускной хрупкости) марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА по схеме вторичного отпуска, когда первый отпуск проводится заведомо выше температуры развития отпускной хрупкости - 660 °С, а повторный отпуск с шагом 40 °С в предполагаемом интервале охрупчивания, охлаждение после отпусков ускоренное в воде.



а)



б)

Рисунок 1 Влияние параметров отпуска на проявление отпускной хрупкости в марках стали: а) 32ХБРА, 32ХФРА при температуре испытания 0 °С; б) 32ХГМРА, 32ХГМФРА при температуре испытания минус 60 °С

Выявлены особенности проявления отпускной хрупкости в исследуемых хромомарганцевых марках стали, отличающихся низким содержанием

вредных примесей: серы 0,002...0,007 %, фосфора 0,008...0,011 %, мышьяка $\leq 0,01$ %, олова $\leq 0,01$ % и сурьмы $\leq 0,001$ % от изученных ранее и представленных в литературе: во-первых, снижение вязкости наблюдается при снижении температуры испытания на ударный изгиб относительно комнатной температуры: для 32ХБРА, 32ХФРА до 0 °С, для 32ХГ, 32ХГМА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА до минус 60 °С и, во-вторых, при значительном развитии охрупчивания механизм разрушения транскристаллитный (рис. 2), что объясняется формированием при закалке мелкого исходного зерна аустенита (10...15 мкм).

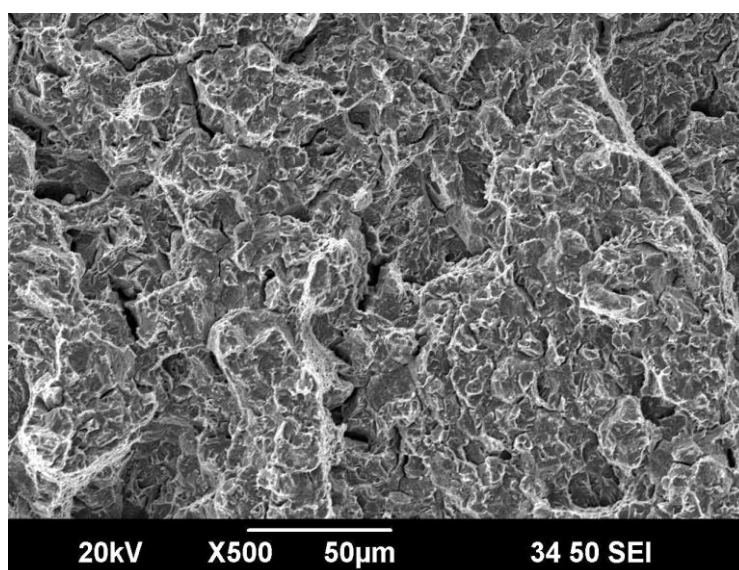


Рисунок 2 Поверхность разрушения образца марки стали 32ХФРА после повторного отпуска 520 °С с выдержкой 15 часов ($KCV^{0^{\circ}C} = 45,8 \text{ Дж/см}^2$)

Проведено исследование влияния величины зерна аустенита на характер разрушения марок стали 32ХГМРА, 32ХГ путем закалки с повышенной температуры 1000 °С, приводящей к увеличению размера зерна до 60 мкм, и отпуска. В результате наблюдается снижение ударной вязкости примерно на 25 % и на фоне волокнистого излома наблюдаются зерна камневидной формы, занимающие примерно 30 % поверхности излома (рис. 3).

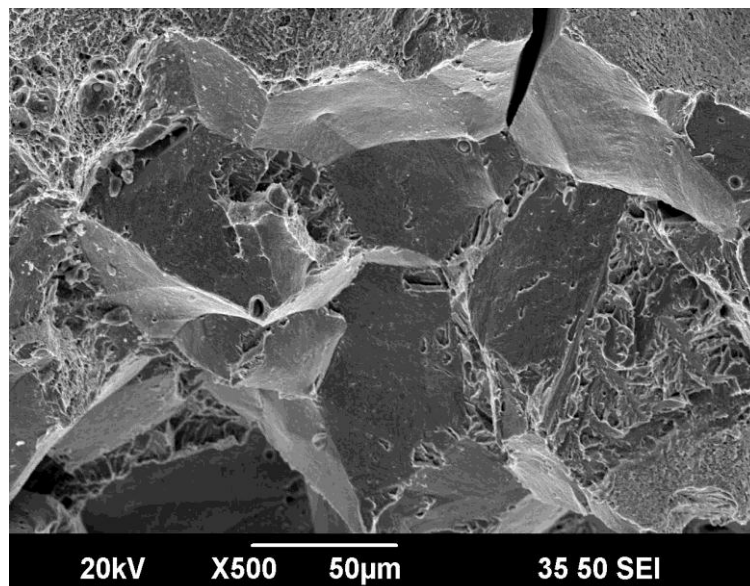


Рисунок 3 Поверхность разрушения образца марки стали 32ХГМРА после закалки 1000 °С и отпуска 680 °С (1,5 часа) ($KCV^{60^{\circ}C} = 125 \text{ Дж/см}^2$)

Установлено положительное влияние увеличения продолжительности высокого отпуска на снижение степени развития отпускной хрупкости (таблица 2), что позволяет сделать предположение о влиянии карбидной фазы на процессы охрупчивания при отпуске наряду с зернограницной сегрегацией вредных примесей.

Таблица 2 Влияние режима отпуска на ударную вязкость марки стали 32ХФРА

Режим улучшения	Режим второго отпуска	Твердость по Роквеллу (HRC)	Работа удара, KV при 0 °С, Дж	Ударная вязкость, KCV при 0 °С, Дж/см ²
закалка 870 °С и отпуск 670 °С (2 часа), охлаждение в воде	-	24-25	84,2	138,7
	520 °С, 20 мин	24-25	70,6	116,3
	520 °С, 1 ч		65,5	107,9
	520 °С, 2 ч		55,9	92,2
	520 °С, 5 ч		53,6	88,3
	520 °С, 10 ч		37,7	62,2
	520 °С, 15 ч		27,8	45,8
закалка 870 °С и отпуск 670 °С (26 часов), охлаждение в воде	-	22-23	89,4	147,2
	520 °С, 20 мин	22-23	-	-
	520 °С, 1 ч		85,8	140,3
	520 °С, 2 ч		88,2	145,2
	520 °С, 5 ч		86,4	142,2
	520 °С, 10 ч		83,4	137,3
	520 °С, 15 ч		88,2	145,2

Выработаны подходы для повышения хладостойкости и снижения склонности к обратимой отпускной хрупкости за счет формирования

смешанных микроструктур (наличие немартенситных продуктов превращения): нижнего бейнита в количестве не более 10 % при частичной изотермической закалке или избыточного феррита при закалке из межкритического интервала (МКИ), в виде прослоек разделяющих участки мартенсита. Установлено, что положительный эффект от формирования смешанных микроструктур достигается при условии измельчения исходного зерна аустенита путем проведения закалки с температуры выше A_{c3} , в случае закалки из МКИ это проведение предварительной полной закалки.

По данным электронно-микроскопических исследований микроструктура марки стали 32ХГМРА после двойной закалки (первая с температуры 870 °С, вторая из МКИ 770 °С) и отпуска 580 °С, 50 минут отличается чередованием микроструктурных составляющих с разной плотностью дислокаций: участки феррита и упрочняющей фазы высокой дисперсности, выделения цементита округлой формы (рис. 4).

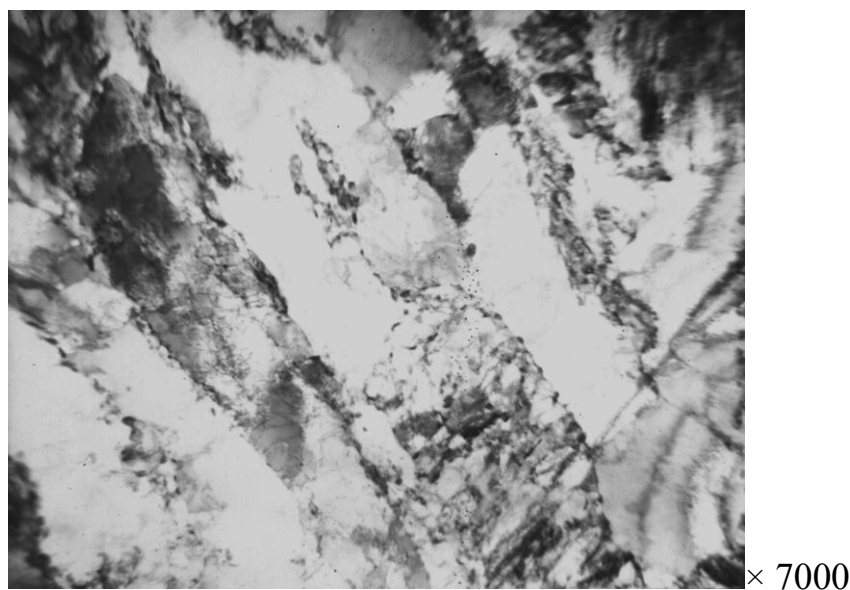


Рисунок 4 Микроструктура марки стали 32ХГМРА после двойной закалки и отпуска 580 °С, 50 минут (светлопольное изображение)

Особенность режима частичной изотермической закалки, при котором достигнут комплекс высокой прочности и вязкости, состоит в проведении короткой выдержки в 1 минуту вблизи температуры начала мартенситного превращения при охлаждении с температуры выше A_{c3} и последующий

высокий отпуск. Для марок стали 32ХБРА, 32ХФРА достигнута ударная вязкость для групп прочности М (Р110) (σ_T 724...965 МПа) с запасом 50 - 60 Дж/см² относительно минимальной нормы 70 Дж/см² при температуре испытания минус 60 °С.

В микроструктуре после частичной изотермической закалки с температуры 870 °С с выдержкой при 335 °С, 1 минуту и отпуска 630 °С, 50 минут наблюдается интенсивное протекание процессов полигонизации по всему объему металла, участки бейнита сохраняют форму пластин с равномерным распределением дисперсных частиц цементита, обнаружены зародыши рекристаллизации ферритной матрицы.

Проведение повторного нагрева в интервале отпускной хрупкости 520...600 °С после изотермической закалки и отпуска 630 °С с уровнем прочностных свойств групп прочности М (Р110) показало, что охрупчивание подавляется. Определяющим фактором в снижение отпускной хрупкости при формировании смешанных микроструктур является, возможно, усложнение траектории распространения трещины за счет диспергирования микроструктурных составляющих (увеличение количества барьеров на пути трещины).

Результаты изучения обратимой отпускной хрупкости взяты за основу при разработке режимов термической обработки труб (толщина стенки до 30 мм) в промышленных условиях.

В пятой части приведены результаты опытно-промышленного опробования экспериментальных борсодержащих марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА с определением возможности получения высокой прочности в комплексе со специальными свойствами (хладостойкость и коррозионная стойкость материала), разработаны рекомендации их промышленного внедрения в производство бесшовных труб нефтяного сортамента и проведен расчет ожидаемого экономического эффекта.

Промышленное опробование проведено на трубах с толщиной стенки от 5,5 до 23 мм. В результате закалки с отпуском уровень прочностных свойств

удовлетворяет требованиям групп прочности E (N80 типQ) с σ_T 552...758 МПа, Л (C95) с σ_T 654...862 МПа, М (P110) с σ_T 724...965 МПа, Q125 с σ_T 862...1034 МПа, Р (Q135) с σ_T 930...1137 МПа согласно ГОСТ 632, ГОСТ 633, ГОСТ Р 53366, API 5CT, ISO 11960: 2004. Значения работы удара при температуре испытания 0 °С согласно API 5CT, ISO 11960: 2004, ГОСТ Р 53366 удовлетворяют для всех групп прочности от N80 типQ до Q135 на марках стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА с легирующими добавками молибдена 0,16 % в трубах с толщиной стенки до 23 мм, для марок стали 32ХБРА, 32ХФРА с увеличением толщины стенки труб более 9 мм выявлено снижение значений работы удара ниже нормы 41 Дж по причине развития отпускной хрупкости при замедленном охлаждении после отпуска.

Комплексное легирование 0,16 % Мо и микролегирование 0,003 % В в марках стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА обеспечивает высокий комплекс свойств. После термической обработки в промышленных условиях достигнута хладостойкость до группы прочности М (P110) включительно и стойкость против сульфидного коррозионного разрушения по стандарту NACE TM 0177-2005 в течение 720 часов без разрушения под напряжением, равном 80 % от минимального гарантируемого предела текучести для групп прочности C90 с σ_T 621...724 МПа, T95 с σ_T 655...758 МПа в соответствии с API 5CT, ISO 11960:2004, ГОСТ Р 53366.

Для подавления развития охрупчивания при отпуске необходимо исключить как выдержку, так и замедленное охлаждение в опасном интервале температур. Поскольку введение ускоренного охлаждения после отпуска нецелесообразно при производстве труб, так как за операцией отпуска следует калибрование и правка в горячем состоянии, созданы технологические подходы для обеспечения высокой вязкости путем формирования смешанных микроструктур в результате закалки из МКИ (предварительная закалка с температуры выше A_{c3}) или прерывистой закалки с последующим отпуском. Эффективное влияние предлагаемых схем термической обработки показано на трубах с толщиной стенки 13 мм из марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, с

толщиной стенки 19 и 23 мм из марок стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА с результирующим уровнем прочностных свойств групп прочности М (Р110) и обеспечением хладостойкости, определяемой по критерию $KCV \geq 70$ Дж/см² при температуре испытания минус 60 °С.

По результатам лабораторных и промышленных исследований определены оптимальные параметры ведения закалки с отпуском и разработаны рекомендации к внедрению марок стали экономного состава при производстве бесшовных труб нефтяного сортамента:

- марки стали 32ХБРА, 32ХФРА для труб с толщиной стенки до 20 мм с гарантированным выполнением требований для групп прочности Е, Л, М в обычном исполнении;

- марки стали 32ХГМРА, 32ХГМФРА с легирующими добавками молибдена 0,16 % для труб во всем диапазоне толщин стенок (до 30 мм) с гарантированным выполнением требований для групп прочности Е (N80 типQ), Л (C95), М (Р110), Q125, Р (Q135) в обычном исполнении, в том числе всего сортамента бурильных труб, и в хладостойком исполнении до групп прочности М (Р110).

Полученные результаты работы подтверждены путем изготовления в ОАО «СинТЗ» промышленных партий бесшовных труб нефтяного сортамента с толщиной стенки от 7,7 до 19 мм (110,4 тн) из марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА групп прочности Е, Л, М. Внедрение борсодержащих марок стали позволяет сократить марочный состав, поскольку достигается выполнение требований для всех групп прочности и толщин стенок труб и снизить себестоимость продукции за счет снижения или исключения легирования дорогостоящим молибденом. Выделен сортament труб, для которого целесообразно применения борсодержащих марок стали и разработан технологический регламент на выполнение текущих заказов в ОАО «СинТЗ».

ОБЩИЕ ВЫВОодЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что прогнозирование формирования микроструктуры с доминированием мартенсита (не менее 90 %), как ключевого фактора в достижении высокого комплекса прочности и хладостойкости, при закалке труб в современных устройствах охлаждения (спрейерах) возможно с использованием торцевых проб Джомини. В результате систематического изучения связи характеристик прокаливаемости с формированием микроструктуры определены границы применения используемых хромомарганцевых марок стали: 32ХГ до толщины стенки 16 мм с σ_T 552...862 МПа; 32ХГМА (0,30-0,40 % Мо) и 32ХМА-3 (0,50-0,65 % Мо) до толщины стенки 30 мм с σ_T 724...1134 МПа.

2. Изучение возможности замены легирования молибденом 0,30...0,65 % на микролегирование бором 0,003...0,004 % показало, что это позволяет получить эквивалентный уровень прокаливаемости и, соответственно, прочностных свойств (минимальный предел текучести 724 МПа), но хладостойкость, определяемая по критерию $KCV \geq 70$ Дж/см² при температуре испытания минус 60 °С, существенно снижается. Исследование влияния параметров отпуска на закономерности разрушения современных хромомарганцевых марок стали с низким содержанием вредных примесей ($S \leq 0,007$ %, $P \leq 0,011$ %) позволило, тем не менее, отнести наблюдаемый эффект к развитию обратимой отпускной хрупкости, которая усиливается при микролегировании бором.

3. Определен диапазон температур и продолжительности выдержки при отпуске хромомарганцевых марок стали с микролегирующими добавками бора, в котором обратимая отпускная хрупкость проявляется в наибольшей степени. Снижение ударной вязкости стали с низким содержанием вредных примесей ($S \leq 0,007$ %, $P \leq 0,011$ %) в охрупченном состоянии проявляется при отрицательных температурах испытания. В случае формирования при закалке мелкого исходного зерна аустенита (10...15 мкм), разрушение в охрупченном состоянии имеет транскристаллитный характер (квазискол). С

увеличением размера зерна аустенита до 60 мкм в изломе стали доминируют участки интеркристаллитного скола.

4. Подтверждено эффективное влияние молибдена на комплекс механических свойств и подавление развития обратной отпускной хрупкости в стали с микролегирующими добавками бора. При этом равное соотношение прочности и хладостойкости достигается уже при 0,15...0,20 % молибдена вместо 0,30...0,65 % молибдена в стали без добавок бора.

5. Установлено, что эффективным в подавлении обратной отпускной хрупкости наряду с ускоренным охлаждением после отпуска является увеличение выдержки при высоком отпуске или формирование смешанных микроструктур при закалке: наличие нижнего бейнита в количестве не более 10 % (прерывистая закалка) или избыточного феррита в виде прослоек (межкритическая закалка), разделяющих участки мартенсита. Положительный эффект от формирования смешанных микроструктур достигается при условии измельчения исходного зерна аустенита путем проведения закалки с температуры выше A_{c3} , в случае межкритической закалки это проведение предварительной полной закалки.

6. В результате опытно-промышленного опробования в условиях ОАО «СинТЗ» разработаны новые хромомарганцевые борсодержащие марки стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА и режимы термической обработки труб с обеспечением требуемого уровня механических свойств групп прочности М (Р110), Q125, Р (Q135) (σ_T 724...1134 МПа) во всем диапазоне толщин стенок до 30 мм.

7. Изготовлены промышленные партии бесшовных труб нефтяного сортамента с толщиной стенки от 7,7 до 19 мм (110,4 тн) из борсодержащих марок стали 32ХБРА, 32ХФРА, 32ХГМРА, 32ХГМФРА. Выделен сортament труб, выпускаемых ОАО «СинТЗ», для которого целесообразно применение микролегирования бором. Ожидаемый экономический эффект, рассчитанный исходя из годового объема производства труб данного сортамента, составляет 34 млн. рублей.

По теме диссертации опубликованы следующие работы.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Разработка экономно-легированных сталей для изготовления высокопрочных труб нефтяного сортамента по API Spec5CT // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2010. №7. С. 43-49.
2. Софрыгина О.А., Овчинников Д.В., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Влияние микролегирования бором на структуру и свойства высокопрочных труб нефтяного сортамента // Сталь. 2011. №4. С. 64-69.
3. Софрыгина О.А., Тихонцева Н.Т., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Исследование обратимой отпускной хрупкости современных конструкционных сталей // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2012. №5. С. 60-64.

Другие публикации:

4. Софрыгина О.А., Пышминцев И.Ю. Разработка экономно-легированных составов стали для изготовления высокопрочных труб нефтяного сортамента по API 5CT // Труды X Международной научно-технической уральской школы-семинара металлургов-молодых ученых. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. С. 346-348.
5. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. и др. Разработка экономно-легированных составов стали для изготовления высокопрочных труб нефтяного сортамента по API 5CT // Труды Международных научно-технических конференций «Трубы-2009». Челябинск: ОАО «РосНИТИ». 2009. С. 354-358.
6. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. и др. Исследование влияния условий термической обработки на развитие отпускной хрупкости трубных сталей с микролегирующими добавками бора // Труды Международных научно-технических конференций «Трубы-2010». Челябинск: ОАО «РосНИТИ», 2010. С. 199-205.
7. Софрыгина О.А., Овчинников Д.В., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Влияние микролегирования бором на структуру и свойства высокопрочных труб нефтяного сортамента // Сборник трудов конференций «Неделя металлов в Москве». Москва: 15-18 ноября 2011. С. 494-503.
8. Софрыгина О.А., Пышминцев И.Ю. Исследование отпускной хрупкости конструкционных сталей // Сборник трудов XXI Уральской школы молодых металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов». Магнитогорск. 2012. С. 266.
9. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Влияние изотермической обработки на структурно-фазовое состояние и механические свойства трубных сталей с микролегирующими добавками бора // Труды Международных научно-технических конференций «Трубы-2011». Челябинск: ОАО «РосНИТИ», 2011. С. 234-239.
10. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М. Влияние микролегирования бором на структуру и свойства высокопрочных труб нефтяного сортамента // Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия. 2012. № 3. С. 62-68.