

На правах рукописи

Сергеева Ксения Игоревна

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСА
СВОЙСТВ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ
ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ**

Специальность 05.16.01 –
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель:	ПОПОВ АРТЕМИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	СОРОКИН ВИКТОР ГЕОРГИЕВИЧ доктор технических наук, профессор ОАО «Центральный научно-исследовательский институт металлургии и материалов», г. Екатеринбург заведующий лабораторией № 76 ШВЕЙКИН ВЛАДИМИР ПАВЛОВИЧ доктор технических наук, доцент ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург Директор института дополнительного образования и профессиональной переподготовки
Ведущее предприятие:	ОАО «Первоуральский новотрубный завод», г. Первоуральск

Защита диссертации состоится 14 декабря 2012 г. в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, в ауд. Мт-329 Института материаловедения и металлургии.

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

Автореферат разослан 12 ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.285.04
профессор, доктор технических наук

Л.А. Мальцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стремительное повышение цен на энергоносители в последние годы привело к резкому росту спроса на насосно-компрессорные и нефтегазопроводные трубы повышенной коррозионной стойкости, способные работать в условиях низких климатических температур. Большой объем производства таких труб заставляет при выборе материалов ориентироваться на композиции, содержащие минимальное количество дешевых и недефицитных легирующих элементов. Кроме того, трубные стали должны обладать высокими технологическими свойствами.

Опыт эксплуатации показывает, что разрушение трубопроводов, как правило, связано не с недостаточной прочностью металла, а с его низкой вязкостью или коррозионной стойкостью.

Несмотря на многочисленные работы, касающиеся методов повышения прочностных и пластических свойств, коррозионной стойкости и хладостойкости сталей для нефтегазотрубопроводов, остается недостаточно разработанным вопрос взаимосвязи вышеперечисленных свойств. Проведение комплексного исследования позволит осуществить научно-обоснованный выбор режимов термической обработки низколегированных сталей для формирования структурного состояния, обеспечивающего повышенный комплекс свойств.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры «Термообработка и физика металлов» ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» в рамках: федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме №62245 (госконтракт №02.740.11.160), госзадания № 3.1330.2011 по теме «Управление процессами фазовых и структурных превращений в материалах на основе железа для обеспечения требуемого комплекса свойств.»

Целью работы является научно-обоснованный выбор путей повышения комплекса свойств низколегированной хромванидиевой трубной стали, предназначенной для строительства трубопроводов, работающих в водных коррозионных средах, содержащих ионы хлора, при пониженных климатических температурах.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Оценить возможность повышения комплекса механических свойств стали 13ХФА при применении закалки из межкритического интервала, позволяющей улучшить пластичность при сохранении повышенного уровня прочностных свойств.

2. Определить вклад различных элементов микроструктуры, в том числе неметаллических включений, в процессы локальной коррозии низколегированной стали для выбора путей улучшения коррозионной стойкости стали 13ХФА.

3. Изучить взаимосвязь структуры, формирующейся при обработке по широкому кругу режимов, с коррозионной стойкостью низколегированной трубной стали.

Научная новизна.

Установлены закономерности образования и распада аустенита в стали 13ХФА в широком диапазоне температур нагрева, в том числе в межкритическом интервале, и скоростей последующего охлаждения. Показано, что для сталей типа 13ХФА не применимы классические подходы к формированию оптимальных свойств ДФМС: температура нагрева под закалку, обеспечивающая образование 40-60% аустенита, охлаждение со скоростью, позволяющей получить структуру феррит+10-40% мартенсита (мартенсита и бейнита) без образования перлита, окончательный низкий отпуск. Выявлено, что аустенит, образовавшийся при температуре, отвечающей его равновесному содержанию около 40 об. %, хотя и существенно обогащен по углероду относительно среднего состава стали, обладает пониженной устойчивостью по I ступени в связи с реализацией механизма эпитаксиального роста феррита.

Установлено, что повышенный комплекс механических свойств в сталях типа 13ХФА формируется за счет образования развитой субзеренной структуры феррита с размером субзерен 0,5...1 мкм и дисперсной ферритокарбидной смеси. Последующий высокий отпуск позволяет управлять соотношением прочностных и пластических свойств.

Изучено влияние структурно-фазового состава и наличия неметаллических включений на коррозионную стойкость хромованадиевых и хромомолибденованадиевых средне и низколегированных трубных сталей. Экспериментально показано, что стали, содержащие в своей структуре мартенсито-бейнитную смесь, обладают наихудшими показателями коррозионной стойкости. Наилучшие показатели коррозионной стойкости показывают структуры сорбита отпуска, полученные на всех исследуемых сталях. При этом химический состав карбидов не влияет на стойкость к коррозии. Определяющим становится форма и распределение карбидов в матрице.

Установлено, что на поверхности материала вокруг неметаллических включений наблюдаются области, скорость коррозионного растворения

которых отличается от скорости растворения матрицы. Такие области при загрязненности неметаллическими включениями, соответствующей высококачественной стали, на первых этапах коррозии могут составлять при различном наборе структурных составляющих от 40 до 80 % всей корродирующей поверхности. Показано, что основная часть неметаллических включений в исследованной стали представляет собой двухфазные включения, состоящие из оксидной и сульфидной частей. Установлено, что первой в коррозионной среде растворяется сульфидная часть включения, тем самым инициируя образование питтинга.

Практическая значимость.

Установлены количественные закономерности образования аустенита стали 13ХФА в межкритическом интервале температур, которые позволили определить температуры нагрева в двухфазную область для получения заданного соотношения структурных составляющих двухфазных ферритно-мартенситных структур. Полученные данные по кинетическим закономерностям распада переохлажденного аустенита стали 13ХФА при охлаждении как от температур нагрева в однофазную область ($A_{c3} + 50$ °С), так и от температур нагрева в межкритический интервал ($A_{c1} = 740$ °С, $A_{c3} = 864$ °С) позволяют научно-обоснованно подходить к выбору режимов термической обработки для определения конечной структуры готового продукта и его механико-коррозионных свойств.

Определено условие формирования двухфазных ферритно-мартенситных структур в стали 13ХФА при закалке из МКИ. Показано, что применение закалки из межкритического интервала позволяет варьировать количество избыточного феррита в конечной структуре, влияя на изменение соотношения прочностных и вязкостных свойств. Двукратная закалка с температуры, соответствующей нижней области межкритического интервала, позволяет повысить ударную вязкость на 11 % при снижении предела текучести на 18 % за счет формирования развитой субзеренной структуры феррита.

Определен вклад структурно-фазового состава и причины влияния неметаллических включений на изменение коррозионной стойкости экономнолегированных трубных сталей, что позволит подходить к выбору конечной структуры готового продукта с позиции улучшения его коррозионной устойчивости.

Разработан и апробирован метод определения включений, влияющих на коррозионную устойчивость материала, с помощью растровой электронной микроскопии взамен методике травления.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты.

1. Влияние закалки из межкритического интервала на формирование структуры и свойств стали 13ХФА.
2. Взаимосвязь структуры, формирующейся при обработке по широкому кругу режимов, с коррозионной стойкостью низколегированной трубной стали.
3. Влияние различных элементов микроструктуры в процессы локальной коррозии низколегированной стали.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на X Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2009 г.), XVIII Международной научно-технической конференции «Трубы-2010» (Челябинск, 2010 г.), XI Международной научно-технической Уральской школе-семинаре молодых ученых-металловедов (Екатеринбург, 2010 г.), XII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2011 г.), XIX Международной научно-технической конференции «Трубы-2011» (Челябинск, 2011 г.), Tenth young researchers' conference "Materials Science and Engineering" (Сербия, Белград, 2011 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 20 печатных работ, из них 3 в издании, рекомендованном ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы; изложена на 139 страницах, включает 113 рисунков, 11 таблиц, список литературы содержит 89 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, дано общее направление исследований.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по исследуемой проблеме. Систематизированы данные об особенностях $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве двухфазных ферритно-мартенситных сталей в межкритический интервал температур. Рассмотрены механизмы и кинетика превращения аустенита при получении двухфазных ферритно-мартенситных структур. Проанализировано влияние структурных составляющих на формирование механических свойств ферритно-мартенситных сталей. Изучено влияние фазового и структурного состава, а также наличия неметаллических включений на коррозионную стойкость материала.

Поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования. Состав исследуемых сталей приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Химический состав исследуемых сталей, % по массе*

Хим. эл-т Сталь	C	Mn	Si	Cr	V	Mo	Ni	Cu	S	P	As	Другие элементы		
13ХФА	0,15	0,50	0,25	0,52	0,05	0,02	0,13	0,20	0,005	0,0010	0,008	Al 0,02	Ca 0,0014	N ₂ 0,010
15Х1М1Ф	0,13	0,67	0,33	1,15	0,24	0,96	0,28	0,19	0,008	0,01	0,011	Sn 0,071	-	-
15Х5М	0,14	0,26	0,39	6,0	0,02	0,49	-	-	0,007	0,02		W 0,03	-	-

*ост. Fe

Термическую обработку сталей 13ХФА, 15Х1М1Ф и 15Х5М проводили в лабораторных печах типа СНОЛ.

Для изготовления шлифов использовались шлифовальный станок и наждачная бумага различной степени зернистости.

Металлографический анализ осуществляли с применением оптического микроскопа “Epihot 200” при увеличениях 200...1000 крат. Фотографии микроструктуры были получены с помощью цифровой фотокамеры «Nikon», установленной на микроскопе и подключённой к компьютеру, и программы «Nis-Elements Basic Research». Количество фаз оценивали методом секущих. Определение доли поверхности, занятой продуктами коррозии, на образцах после коррозионных испытаний производили с помощью программы «Nis-Elements Basic Research».

Для определения микроструктуры при больших увеличениях и для микрорентгеноспектрального анализа отшлифованные образцы были исследованы с помощью растровых электронных микроскопов PHILIPS SEM 535, Jeol JSM 6490LV, ZEISS CrossBeam AURIGA.

Построение карт неметаллических включений производилось с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490LV и программного обеспечения Inca Feature.

Поперечная резка неметаллических включений осуществлялась с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS CrossBeam AURIGA и программного обеспечения Inca Feature посредством ионного пучка.

Электронномикроскопический анализ тонкой структуры и микродифракционные исследования проводили на просвечивающих электронных микроскопах ЭМБ-100 Л и JEM 2100 при ускоряющем

напряжении 100кВ методом тонких фольг.

Исследование кинетики распада переохлажденного аустенита при непрерывном охлаждении проводилось на dilatометре Linseis L78 R. I. T. A.

Твердость определялась методом Виккерса.

Испытания на ударный изгиб проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 9454 – 78. Образцы с V – образным надрезом, тип образцов №11 испытывались на маятниковом копре МК – 30А.

Для проведения механических испытаний на растяжение использовали испытательную машину Instron 3382, погрешность измерений составляет ± 5 МПа.

Коррозионные испытания в объеме раствора при периодическом погружении производились посредством выдержки исследуемых образцов в растворе, состоящем из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде с целью изучения состояния поверхности каждого из них на различных этапах коррозии.

Исследование коррозионной стойкости материала потенциодинамическим методом производили при помощи потенциостата П-5848.

В третьей главе исследована эффективность применения закалки из межкритического интервала температур для получения бесперлитных (двухфазных) сталей в качестве высокопрочного материала магистральных трубопроводов повышенной надежности. В целом ряде работ [1-4] говорится о повышении ударной вязкости и о снижении склонности стали к обратимой отпускной хрупкости после закалки из межкритического интервала температур. При этом эффект межкритической закалки наблюдается только при исходной кристаллографически упорядоченной структуре, исходные зернистая и пластинчатая неориентированные структуры не создают условий для повышения ударной вязкости после закалки из МКИ.

Для описания особенностей распада переохлажденного аустенита стали 13ХФА были построены термокинетические диаграммы распада аустенита из аустенитной области (от температуры 930 °С) и из межкритического интервала (от температур 790 и 820 °С).

На термокинетической диаграмме, построенной для температуры нагрева 930 °С, температурно-временные области распада переохлажденного аустенита по механизмам I и II ступеней не разделены областью повышенной устойчивости (рисунок 1, а). Реализация относительно медленных скоростей охлаждения 1,0...10,0°С/с приводит к распаду аустенита с образованием

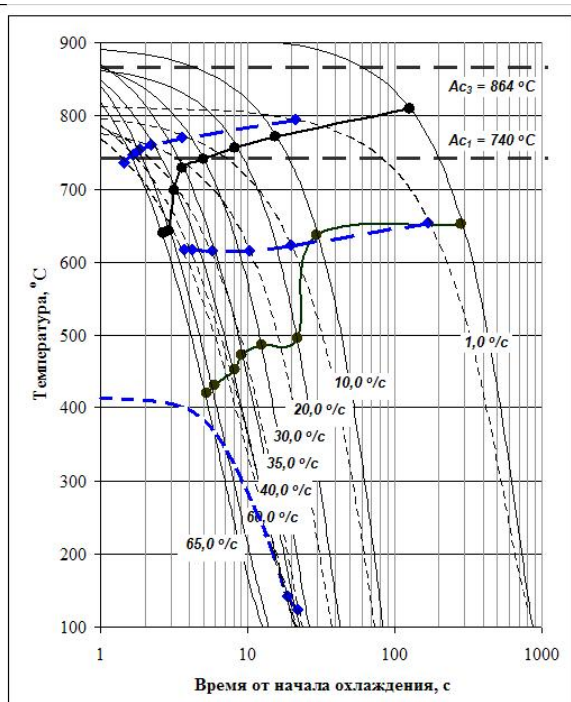
избыточного феррита и перлита. Увеличение скорости охлаждения до 20...65 °C/с приводит к плавному понижению линии начала выделения избыточного феррита. Температурный интервал распада переохлажденного аустенита резко расширяется (более чем на 100 °C), и превращение заканчивается при ~420...500°C. Согласно литературным данным, при таких температурах уже не наблюдается существенное диффузионное перераспределение атомов железа и легирующих элементов, однако углерод сохраняет подвижность. Поэтому можно предположить, что распад аустенита при таких скоростях охлаждения завершается по бейнитному механизму.

При охлаждении из МКИ наблюдается четкое обособление I ступени распада при скоростях охлаждения от 1 до 40 °C/с (рисунок 1). В то же время происходит исчезновение II ступени вследствие обогащения аустенита углеродом (по сравнению с аустенитом при охлаждении полностью аустенитизированной стали) и четкое выделение III.

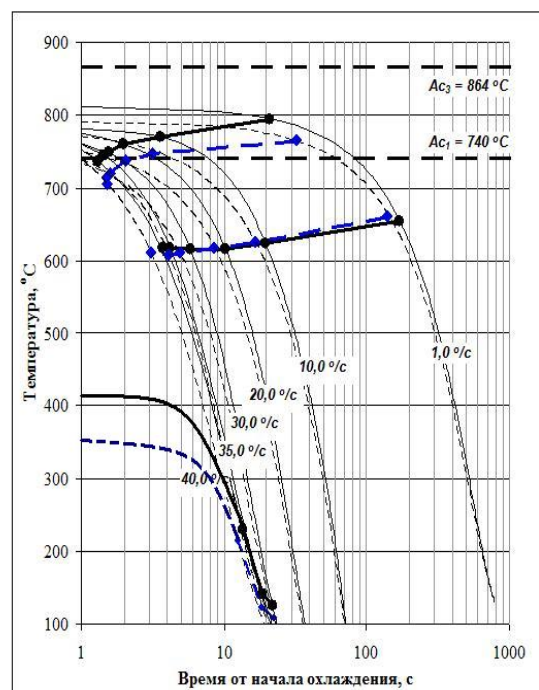
Увеличение температуры нагрева в МКИ от 790 °C до 820 °C сопровождается смещением области выделения избыточного феррита в сторону более высоких температур (рисунок 1, б). При этом температура окончания превращения в интервале скоростей охлаждения 1...40 °C/с не зависит от температуры аустенитизации в МКИ. Снижение устойчивости переохлажденного аустенита и повышение точки Мн, при увеличении температуры нагрева под закалку, обусловлено уменьшением содержания углерода в образующемся аустените при разных температурах закалки из межкритического интервала.

Отмечается [3, 5], что процессы распада аустенита образовавшегося в МКИ отличаются от процессов распада аустенита той же стали, полученного в однофазной области. В первую очередь это связывается с повышенным содержанием углерода в аустените, что должно приводить к существенному увеличению его устойчивости. Однако, вопреки ожиданиям, устойчивость переохлажденного аустенита стали 13ХФА при охлаждении из МКИ не повышается, а понижается (рисунок 1, а). Причиной этого явления становится то, что того количества углерода, которое содержится в аустените, не хватает для повышения его устойчивости по первой ступени. При этом микротвердость продуктов распада переохлажденного аустенита по мартенситному механизму стали 13ХФА, сформировавшегося в межкритическом интервале температур с 745 до 820 °C, составляет порядка 9000 при скоростях охлаждения выше 70 град/сек, а при повышении температуры нагрева до 835 °C снижается до 6000-6500. Т.е. до температуры нагрева 820 °C в аустените содержится гораздо больше углерода, чем при 835

°С, что должно соответствующим образом влиять на его устойчивость. Однако на первый план выступает конкурирующий механизм эпитаксиального роста, т.е. происходит облегчение процесса зарождения новой фазы в условиях уже существующих подложек (непревратившегося феррита).



а



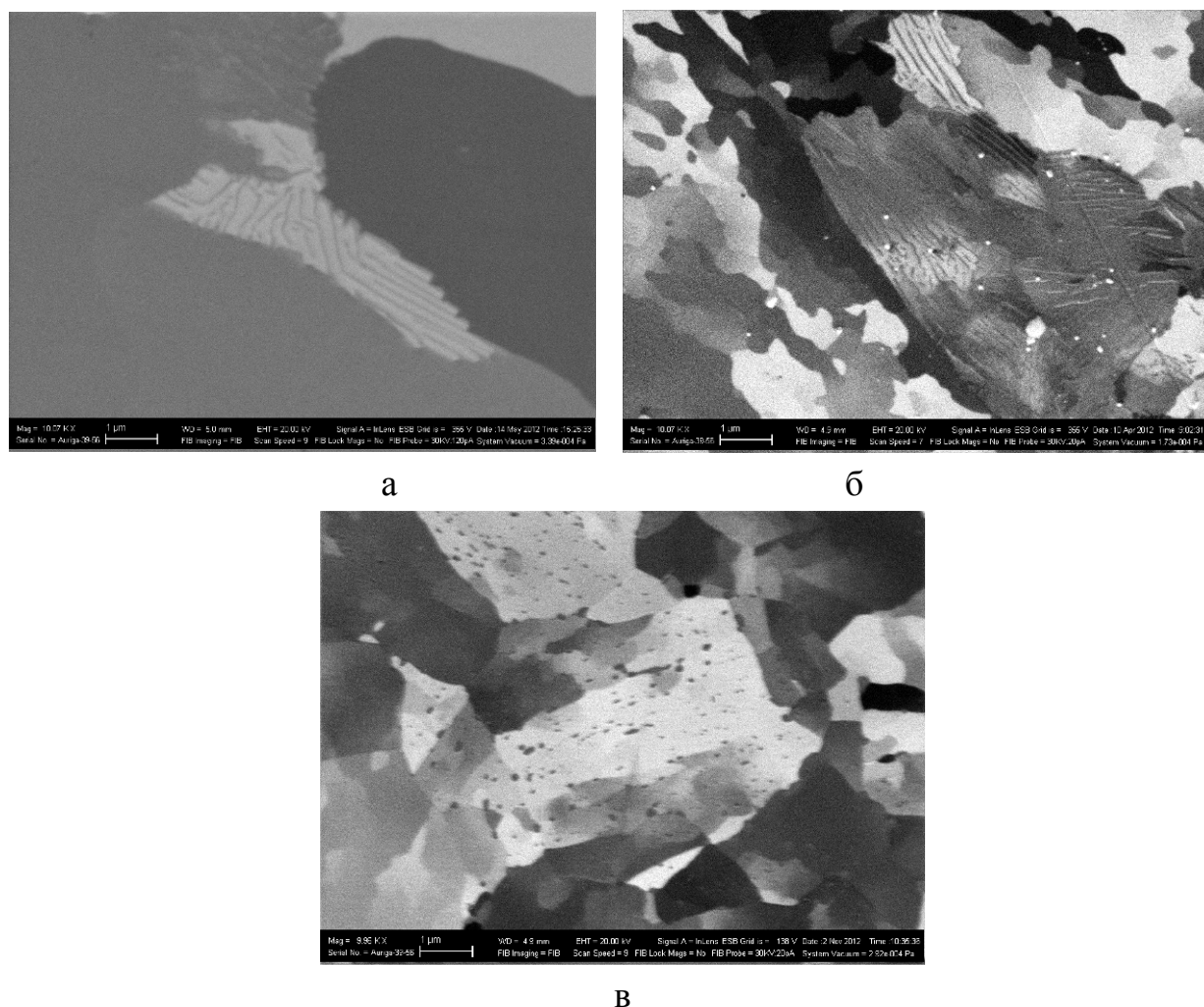
б

а - $t_A = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сплошные линии) и $t_A = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пунктирные линии); б - $t_A = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сплошные линии) и $t_A = 790\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пунктирные линии)

Рисунок 1. Термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита в стали марки 13ХФА при охлаждении от различных температур аустенитизации

Признаком охлаждения стали 13ХФА после нагрева до нижних температур межкритического интервала явились особенности ферритообразования. Результаты исследования показали, что феррит, полученный при охлаждении из межкритического интервала, имеет развитую субзеренную структуру, в отличие от феррита, полученного при охлаждении из однофазной области во всем диапазоне скоростей охлаждения (рисунок 2, а, б). Последующий отпуск материала, закаленного из МКИ, в течение 50 минут сохраняет субзеренную структуру феррита (рисунок 2, в). Так же проведенное исследование позволило показать, что при ускоренном охлаждении с температур нагрева как в однофазную, так и в двухфазную области происходит распад аустенита по I ступени с образованием

цементитных пластин размером не превышающем 500 нм, что не позволяет их идентифицировать в оптическом микроскопе.



а – температура аустенитизации 930 °С (скорость охлаждения 10 °С/сек); б – температура аустенитизации 790 °С (скорость охлаждения 10 °С/сек); в – температура аустенитизации 790 °С (скорость охлаждения порядка 70 °С/сек), последующий высокий отпуск в течение 50 минут

Рисунок 2. Микроструктура стали 13ХФА

Получение ферритно-мартенситной структуры без перлита в стали 13ХФА возможно при охлаждении тонких пластин после нагрева в МКИ со скоростями более 100 °С/с. Изучение тонкой структуры, формирующейся при таких условиях, показало, что микроструктура представляет собой непревратившийся феррит и мартенсит с остаточным аустенитом. При этом с ростом температуры нагрева в МКИ объемная доля аустенита повышается, а, следовательно, и при ускоренном охлаждении стоит ожидать увеличения количества мартенсита в тонких пластинках, которые повышают твердость материала.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что охлаждение из межкритического интервала со скоростями ниже 70 °C/с не позволяет избежать распада по I ступени, а только увеличивает количество феррита и изменяет его субзеренную структуру. Добиться ферритно-мартенситной структуры возможно только при скоростях охлаждения выше 100 °C/с.

Для оценки влияния ускоренного охлаждения из межкритического интервала температур на комплекс механических свойств предварительно закаленная из однофазной и двухфазной области сталь подвергалась высокому отпуску. Изучение процессов, происходящих при отпуске предварительно закаленной из однофазной области стали, показало, что с увеличением времени выдержки при отпуске до 1,5 часов происходят процессы коагуляции карбидов, в результате чего их размер увеличивается до 0,5...1 мкм. Определено, что карбидная фаза представлена карбидами цементитного типа и карбидами ванадия. При отпуске исследуемой стали, предварительно закаленной из МКИ, выделение карбидов из мартенсита происходит качественно также как в случае стали, закаленной из аустенитной области. В данном случае структура после отпуска представляет собой сорбит отпуска и феррит.

Анализ результатов механических испытаний на одноосное растяжение и на ударный изгиб показал, что применение двукратной закалки с нижней области межкритического интервала температур позволяет повысить ударную вязкость на 11 % за счет развитой субзеренной структуры феррита при снижении предела текучести на 18 %, а применение двукратной закалки с верхних значений межкритического интервала температур приводит к снижению предела текучести на 12 % при выигрыше в вязкости в 7,5 %.

Таким образом, применение ускоренного охлаждения из межкритического интервала позволяет варьировать количество избыточного феррита в конечной структуре, влияя, таким образом, на изменение соотношения прочностных свойств к вязкостным.

В **четвертой главе** проведено сравнение коррозионной стойкости сталей системы легирования Cr-(Mo)-V в различных структурных состояниях. Сравнение коррозионной стойкости мартенсито-бейнитных структур исследуемых сталей показало, что различие химического состава матрицы не сильно меняет значения глубинного показателя коррозии (рисунок 3). Даже наличие не растворившихся при нагреве под закалку спец. карбидов ванадия и молибдена в стали 15X5M не ухудшает коррозионную стойкость материала с бейнито-мартенситной структурой.

Отпуск неравновесных структур при температуре 700 °С в течение 50 минут привел к получению структуры зернистых карбидов в ферритной матрице с различной коррозионной устойчивостью у разных сталей (рисунок 4).

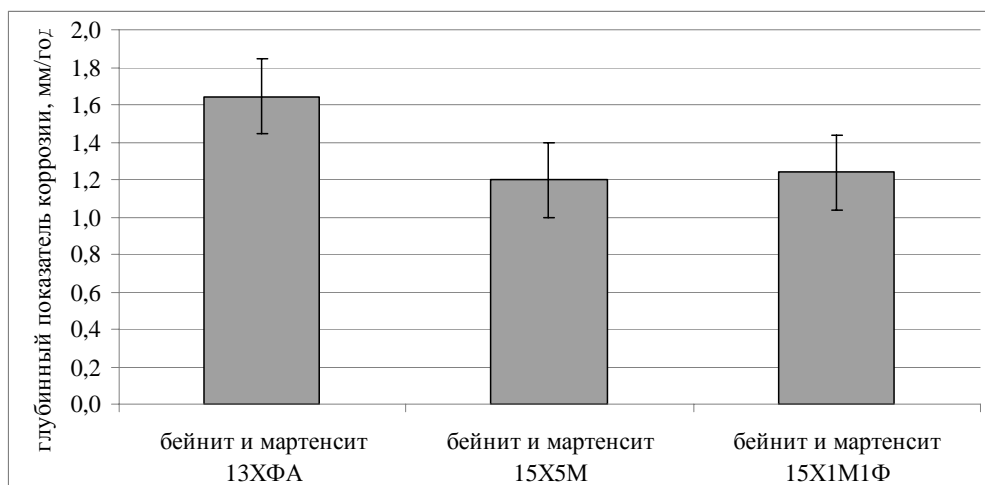


Рисунок 3. Значение глубинного показателя коррозии в сталях с бейнито-мартенситными структурами

Наибольшим показателем глубинной коррозии обладает сталь 15X1M1Ф вследствие неблагоприятного выделения карбидной фазы по границам зерен и пакетов мартенсита (рисунок 5, б). Равномерное выделение карбидов в ферритной матрице (рисунок 5, а) позволяет получить для стали 13ХФА увеличение коррозионной стойкости в 3,5 раза относительно стали 15X1M1Ф с таким же фазовым составом. Дисперсные равномерно распределенные карбиды у стали 15X5М (рисунок 5, в) повышают ее коррозионную стойкость в 7 раз относительно стали 15X1M1Ф и в 2 раза относительно стали 13ХФА.

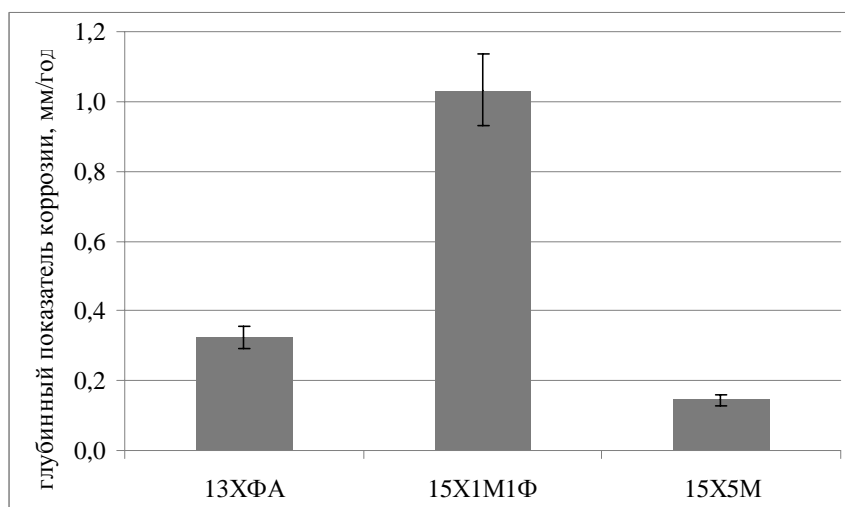
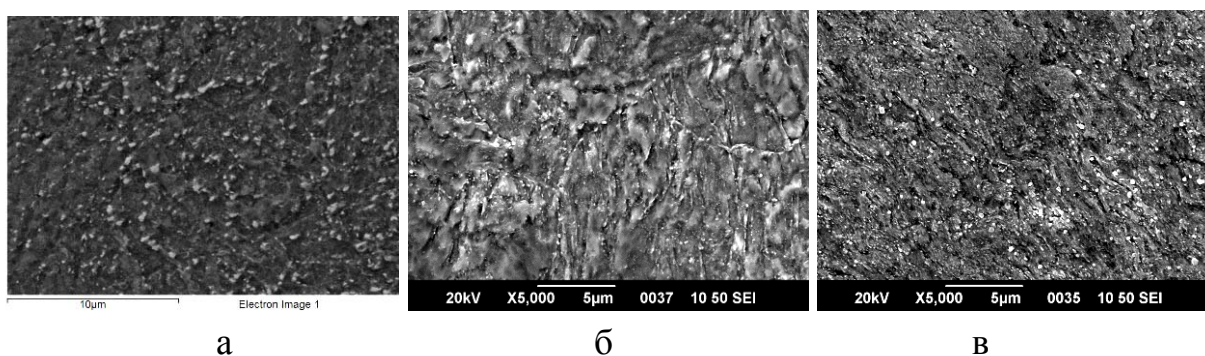


Рисунок 4. Значение глубинного показателя коррозии в сталях со структурой сорбита отпуска



а – сталь 13ХФА; б – сталь 15Х1М1Ф; в – сталь 15Х5М

Рисунок 5. Сорбит отпуска

Изучение коррозионной стойкости феррито-карбидных структур с различной морфологией карбидной фазы показало, что к ухудшению коррозионной стойкости приводит не только морфология карбидов, но и их неблагоприятное распределение в ферритной матрице. Так исправление исходно полосчатой феррито-перлитной структуры стали 13ХФА приводит к увеличению коррозионной стойкости материала в 1,5 раза (рисунок 6). При этом зернистая форма карбидов в стали 15Х5М, полученных в процессе горячей прокатки, не дает высоких коррозионных свойств вследствие выделения карбидов в виде цепочек по границам субзерен феррита. Лучшими коррозионными свойствами обладают структуры сталей 15Х5М и 13ХФА с равномерно распределенными карбидами в ферритной матрице, полученные в процессе отпуска мартенсито-бейнитных структур в этих сталях.

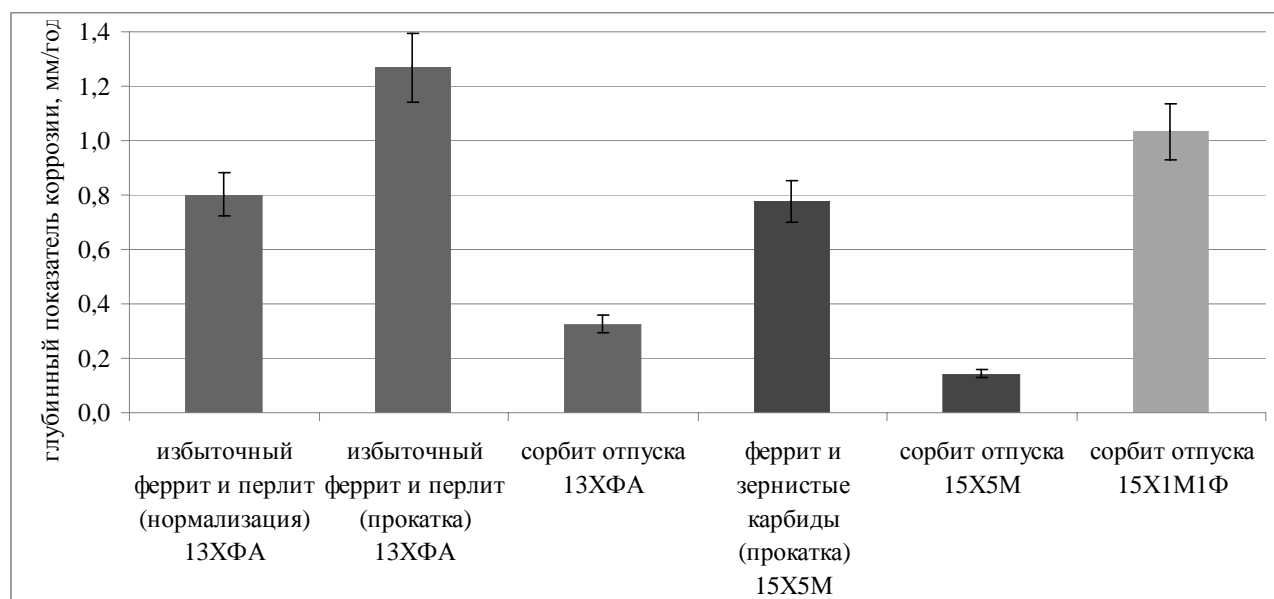
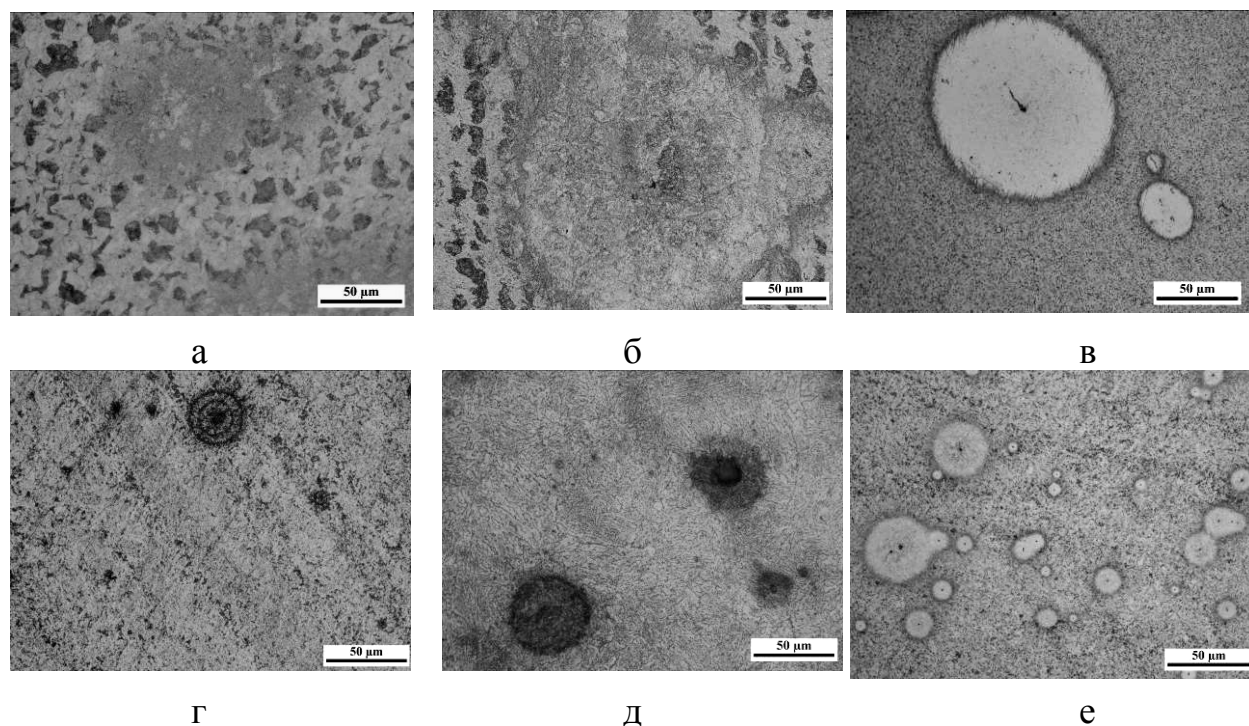


Рисунок 6. Значение глубинного показателя коррозии в сталях с феррито-карбидными структурами с различной морфологией карбидной фазы

Таким образом, в трубных сталях системы легирования Cr-(Mo)-V на коррозионную стойкость материала наиболее сильно влияют морфология и однородность распределения выделяющихся фаз.

Так как потенциодинамические испытания на коррозионную стойкость материала дают представления о развитии равномерной коррозии, на следующем этапе работы была изучена коррозия на начальных этапах для исследования процессов локальной коррозии материала.

Установлено, что на поверхности материала с любой из исследуемых структур вокруг неметаллических включений наблюдаются области, скорость коррозионного растворения которых отличается от скорости растворения матрицы. Такие области при загрязненности неметаллическими включениями, соответствующей высококачественной стали, на первых этапах коррозии могут составлять при различном наборе структурных составляющих от 40 до 80 % всей корродирующей поверхности.



а, б, в – сталь 13ХФА; г – сталь 15Х1М1Ф; д, е – сталь 15Х5М; а – феррит и перлит после нормализации; б – феррит и перлит после прокатки; в, г, е – сорбит отпуска; д – феррит и зернистые карбиды после прокатки

Рисунок 7. Области образования ореолов вокруг неметаллических включений

Таким образом, наибольший вклад в локализацию процессов коррозии на первых стадиях вносят не столько структурные составляющие, сколько неметаллические включения.

В пятой главе проведено исследование влияния неметаллических включений на коррозионную стойкость стали для трубной продукции. Предложена методика определения включений, ухудшающих коррозионную стойкость стали, посредством применения растрового электронного микроскопа.

Первоначально была произведена оценка неметаллических включений на нетравленных образцах. С использованием программного обеспечения Inca Feature к растровому электронному микроскопу Jeol JSM 6490LV была построена карта распределения неметаллических включений различного химического состава на поверхности образца. В таблице 2 указаны параметры классификации включений по 1-му и 2-му типу КАНВ, используемые в литературных данных.

Таблица 2. Параметры классификации включений

Тип включения	Class1							Class2						Сульфиды		
Хим. элемент	O	Al	Mg	Ti	Cr	Si	Cu	O	Al	Mg	S	Ca	Mn	S	Ca	Mn
Минимальное содержание, ат. %	2	0,5	0	0	0	0	0	4	2	0,45	1,2	0,4	0	2	0,4	0,5
Максимальное содержание, ат. %	33	3	4,3	61	6	7	12	33	23	20	17	21	21	25	31	29

Распределение включений по принадлежности к 1-му или 2-му типу показало, что 22 % включений относятся к 1-му типу, 48 – ко 2-му.

Далее производилась оценка количества КАНВ методикой травления, предложенной ОАО «Северсталь» и НИФХИ им. Карпова. Сравнение полученных данных по плотности распределения КАНВ методом травления и РЭМ в образце после прокатки показало значительное различие (рисунок 8). Количество включений, вытравливаемых как КАНВ, в несколько раз меньше, чем при классификации по химическому составу с помощью РЭМ и ПО. Следовательно, в стали существуют неметаллические включения, которые по химическому составу можно отнести к КАНВ, но не представляется возможным выявить методом травления.

Так же производилось сравнение количества оставшихся включений после погружения в коррозионную среду посредством построения карты распределения неметаллических включений на той же поверхности, что и до проведения коррозионных испытаний. Выяснено, что увеличилось количество включений без сульфида, т.е. по химическому составу относящихся к так называемых КАНВ 1-го типа. Для выяснения полученных результатов следующим шагом были исследованы отдельно выбранные

неметаллические включения и определено их влияния на инициирование коррозионного разрушения.

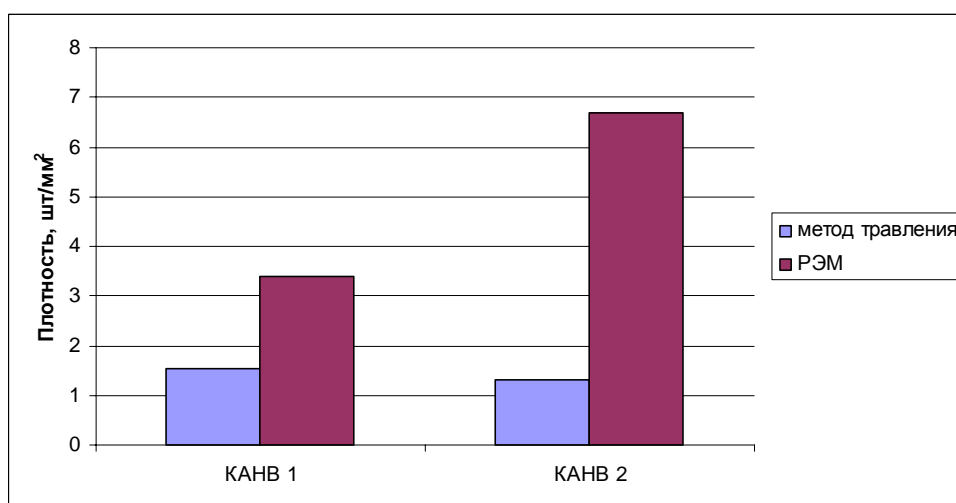
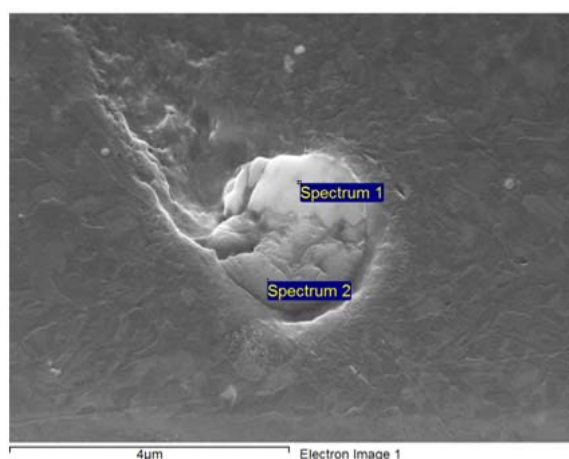


Рисунок 8. Диаграмма сравнения значений плотности КАНВ, полученных методом травления и растровой электронной микроскопии на образцах после прокатки

Исследование микроструктуры отдельных включений (рисунок 9) на поверхности исследуемого материала показало, что подавляющая часть включений в стали 13ХФА являются двухфазными и состоят отдельно из сульфидной и оксидной частей, плотно прилегающих друг к другу, однако в оксидной части наблюдаются следы сульфида.

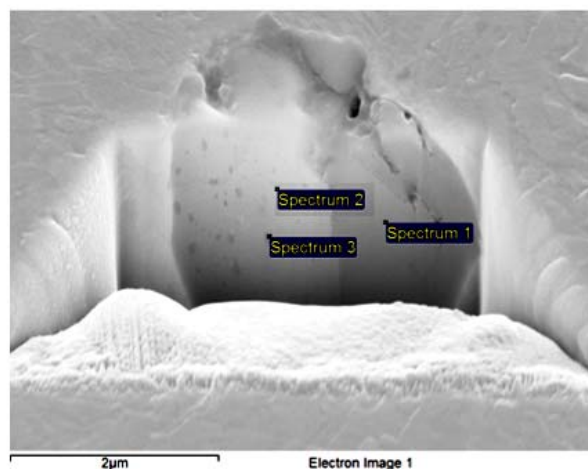


Spectrum 1 – O, Al, Mg, Ca, S; Spectrum 2 – S, Ca, Mn

Рисунок 9. Исследование химического состава неметаллического включения методом МРСА

Исследование поперечного сечения включения до погружения в коррозионную среду показало (рисунок 10), что сульфидная часть представляет собой простой сульфид кальция с марганцем. В то время как в

оксиде алюминия с магнием (вероятнее всего магнезиальная шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) в некоторых случаях наблюдаются отдельные частицы сульфида кальция.



Spectrum 1 – S, Ca, Mn; Spectrum 2 – O, Al, Mg; Spectrum 3 – Ca, S
Рисунок 10. Исследование поперечного сечения неметаллического включения

По данным Виноград, в сложных окислах может быть растворено некоторое количество серы, таким образом, наличие сульфида кальция в магнезиальной шпинели вполне объяснимое явлением. Получается, что стадии формирования включений подобного типа разделены по этапам. Известно, что кислородсодержащие неметаллические включения образуются в основном в области жидкого состояния стали, причем снижение температуры до точки ликвидуса и ниже приводит к выделению дополнительного количества окисных фаз. Сульфиды главным образом выделяются в процессе кристаллизации. Однако сульфиды марганца образуются еще в жидкой стали, но ниже температуры начала кристаллизации. При этом указывается, что часто их образование происходит на включениях окислов, находящихся в жидкой стали в твердом состоянии. Проведение EBSD-анализа позволило определить ориентационное соотношение между магнезиальной шпинелью и сульфидом кальция: плоскость $\{111\}$ в решетке CaS параллельна плоскости $\{110\}$ в решетке MgAl_2O_4 , в соответствующих плоскостях между собой параллельны направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}1 \rangle$. Таким образом показано, что сульфидная составляющая включения выделяется на оксидной в определенном ориентационном соотношении.

Для выявления влияния двухфазных включений на коррозионную стойкость на поверхности материала были отмечены включения известного

состава, после чего поверхность образца погрузили в коррозионный раствор, состоящий из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде на 15 минут. Исследование включений после испытаний на коррозию показало, что на месте двухфазного включения осталась только оксидная часть, а сульфидная растворилась.

Проведенный эксперимент позволил установить, что растворение сульфидной части двухфазного включения является первой ступенью к уменьшению коррозионной устойчивости в локальных участках, т.е. инициирует образование питтинга.

Дальнейшие исследования показали, что на поверхности материала могут наблюдаться однофазные включения, такие как сульфиды кальция. Однако после проведения коррозионных испытаний на месте подобных включений обнаруживаются оксиды, очевидно находившиеся под растворившимся слоем сульфида кальция, и следовательно это те же двухфазные включения, но случайно попавшие в плоскость шлифа только сульфидной частью.

Как отмечалось ранее, при травлении на КАНВ 2-го типа вокруг включения образуется ореол, ограничивающий область пониженной травимости стали вокруг включения. Так же при погружении в коррозионную среду вокруг включений образуется ореол. Если выдержка в коррозионной среде была короткой (15 мин) в ореоле может наблюдаться не растворившаяся оксидная часть включения, увеличение времени выдержки приводит к удалению оксида и образованию питтинга.

В настоящее время в работах Колотыркина, Родионовой, Реформатской существует две основные точки зрения на причину появления ореола:

1. наличие химической неоднородности вокруг включения, обусловленная оболочкой из сульфида кальция;
2. наличие измененного напряженно-деформированного состояния в матрице вокруг включения.

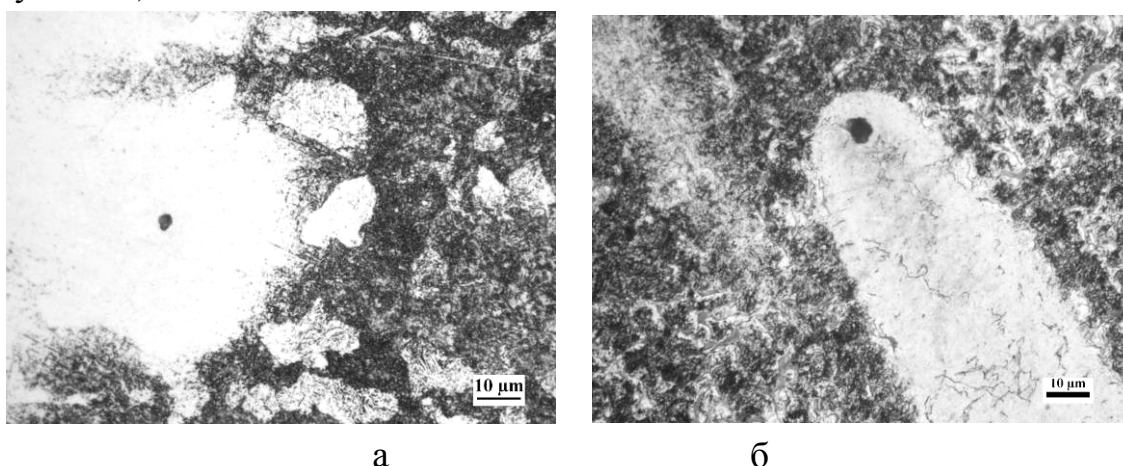
В настоящей работе выяснено, что вокруг включений исследуемой стали сульфидная оболочка не наблюдается, так же как и не наблюдается алюминатов кальция при подробном изучении большого количества отдельно взятых неметаллических включений. Все включения, влияющие на инициацию питтинга, представляют собой двухфазные неметаллические включения, состоящие из оксидной и сульфидной частей.

При этом в исследуемой стали травлением выявляются как КАНВ 1, так и КАНВ 2, а тонкие исследования показывают, что это одни и те же

включения, но попавшие в плоскость шлифа различными частями включения, и причина возникновения ореолов должна быть одна.

Поэтому для однозначного установления причин образования ореола были проведены коррозионные испытания при погружении в статичную (неподвижную) среду, и при погружении поверхности исследуемого материала под струю коррозионной среды.

Оказалось, что при погружении в неподвижную среду вокруг неметаллического включения образуется ореол правильной круглой формы, тогда как в динамичной среде ореол принимает кометообразную форму (рисунок 11).



а – после выдержки в статичной среде; б – после выдержки в динамичной среде

Рисунок 11. Формирование ореола вокруг включения

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что наличие напряжений в матрице вокруг включений не играет решающей роли в возникновении ореола у включения. Скорее всего, причиной его возникновения является локальное изменение состава коррозионной среды в области вокруг растворения сульфидной части включения, что создает вокруг включения зону менее подверженную коррозионной растворимости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Установлены количественные закономерности образования аустенита стали 13ХФА в межкритическом интервале температур, которые позволили определить температуры нагрева в двухфазную область для получения заданного соотношения структурных составляющих двухфазных ферритно-мартенситных структур, в том числе:

1. Изучен распад переохлажденного аустенита стали 13ХФА из однофазной области и межкуритического интервала температур, построены термокинетические диаграммы (температуры нагрева 930, 820 и 790 °С). Установлено, что закалка стали 13ХФА из межкуритического интервала температур не приводит к повышению устойчивости переохлажденного аустенита. Наоборот, при закалке из МКИ происходит уменьшение устойчивости переохлажденного аустенита по первой ступени в следствие реализации механизма эпитаксиального роста, четкое обособление I ступени распада, исчезновение II ступени вследствие обогащения аустенита углеродом (по сравнению с аустенитом при охлаждении полностью аустенитизированной стали) и четкое выделение III. Выявлено, что феррит, полученный от температуры нагрева в МКИ (790 °С) имеет развитую субзеренную структуру с размером субзерна порядка 1 мкм. Повышение температуры нагрева в МКИ до 820 °С приводит к исчезновению субзеренного строения феррита, похожего на феррит, полученный при охлаждении из аустенитной области.

2. Определено, что формирование двухфазных ферритно-мартенситных структур в стали 13ХФА при закалке из МКИ возможно при двустороннем спрерном охлаждении труб с толщиной стенки 8 мм. В изделиях с большей толщиной стенки ферритно-мартенситную структуру получить не удастся, так как происходит распад по первой ступени с образованием пластинчатого перлита, размер колоний которого не превышает 500 нм, что не позволяет их идентифицировать при исследовании в оптическом микроскопе.

3. Установлено, что применение закалки из межкуритического интервала позволяет варьировать количество избыточного феррита в конечной структуре, влияя на изменение соотношения прочностных и вязкостных свойств. Таким образом, двукратная закалка с нижней области межкуритического интервала температур позволяет повысить ударную вязкость на 11 % при снижении предела текучести на 18 % за счет формирования развитой субзеренной структуры феррита. Двукратная закалка с верхних значений межкуритического интервала температур приводит к снижению предела текучести на 12 % при выигрыше в вязкости в 7,5 %.

4. Обнаружено, что мартенсит вне зависимости от химического состава матрицы в сталях 13ХФА, 15Х1М1Ф и 15Х5М обладает одинаково низкой коррозионной стойкостью. Отпуск мартенсита приводящий к формированию феррито-карбидной смеси с зернистой морфологией карбидов приводит к повышению коррозионной стойкости в 1,15...8 раз. Причем повышение

стойкости определяется главным образом морфологией и однородностью распределения выделяющихся карбидных фаз.

5. Установлено, что на поверхности материала с любой из исследуемых структур вокруг неметаллических включений наблюдаются области, скорость коррозионного растворения которых отличается от скорости растворения матрицы. Такие области при загрязненности неметаллическими включениями, соответствующей высококачественной стали, на первых этапах коррозии могут составлять при различном наборе структурных составляющих от 40 до 80 % всей корродирующей поверхности.

6. Установлено, что включения в стали 13ХФА являются двухфазными и состоят из магнезиальной шпинели и сульфида кальция, имеющих строго определенное ориентационное соотношение: $\{111\}_{CaS} \parallel \{110\}_{Al_2MgO_4}$, $\langle \bar{1}10 \rangle_{CaS} \parallel \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_{Al_2MgO_4}$. Включения, определяемые методом РЭМ, как однофазные на поверхности материала, оказываются двухфазными. Показано, что причиной снижения коррозионной устойчивости является растворение сульфидной части включения на первых этапах коррозии, что и инициирует образование питтинга на месте неметаллического включения. Выявлено, что вероятной причиной возникновения ореола вокруг включения является локальное изменение состава коррозионной среды за счет растворения его сульфидной части, что создает вокруг включения зону менее подверженную коррозионному растворению на начальных стадиях коррозии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Беликов С. В., Корниенко О. Ю., Ашихмина И. Н., Степанов А. И., Сергеева К.И. Особенности формирования структуры и свойств сталей с гетерогенной бейнито-мартенситной структурой для газонефтепроводов // Металловедение и термическая обработка металлов, № 12 (666), 2010. С. 9 – 14

2. Беликов С.В., Сергеева К.И., Россина Н.Г., Попов А.А., Карабаналов М.С. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования // Фундаментальные исследования, № 11, Ч.2, 2012, С. 367-372

3. Беликов С. В., Сергеева К.И., Ашихмина И. Н., Степанов А. И. Изучение закономерностей структурообразования при термообработке нефтепроводных труб повышенной эксплуатационной надежности из стали

Другие публикации:

4. Беликов С. В., Попов А. А., Россина Н. Г., Корниенко О.Ю., Сергеева К.И. Исследование влияния термомеханической обработки стали 22Х2М1ФА на ее коррозионную стойкость // Материалы к международной научно-технической конференции «VIII-ая Уральская школа – семинар металлословов – молодых ученых», ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2007. С. 207 – 209

5. Беликов С. В., Рыжков М.А., Ашихмина И. Н., Степанов А. И., Сергеева К.И. Выбор режимов упрочняющей термической обработки нефтегазопроводных труб повышенной эксплуатационной надежности // Труды XVIII Международной научно-технической конференции «Трубы-2010», Челябинск, 2010 г. С. 185 – 191

6. Беликов С.В., Корниенко О.Ю., Карабаналов М.С., Сергеева К.И. Влияние неметаллических включений на начальные этапы процессов коррозии в экономнолегированных сталях // Сборник научных трудов XII международной научно-технической уральской школы-семинара металлословов-молодых ученых, УрФУ, 2011. С. 147-149

7. Россина Н.Г., Сергеева К.И., Садыкова Э.Ф. Изучение коррозионного поведения стали 15Х5М в растворе, содержащем Cl⁻ // Сборник научных трудов XII международной научно-технической уральской школы-семинара металлословов-молодых ученых, УрФУ, 2011. С. 150-151

8. Belikov S.V., Sergeeva K.I. Research on local corrosion processes in low-alloyed pipeline steel // The book of abstracts Tenth young researchers' conference "Materials Science and Engineering" Belgrade, Serbia, 2011. P. 20

9. Беликов С.В., Сергеева К.И., Россина Н.Г., Карабаналов М.С. Исследование причин питтинговой коррозии в экономнолегированных трубных сталях // Материалы международной конференции XXI Уральская школа металлословов-термистов «Актуальные проблемы физического материаловедения сталей и сплавов», Магнитогорск, 2012. С. 98 – 99

10. Попов А.А., Беликов С. В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С., Белоногова Н.В. Применение растровой электронной микроскопии для определения неметаллических включений, влияющих на образование питтингов в низколегированных сталях // Сборник научных трудов XIII международной научно-технической уральской школы-семинара металлословов-молодых ученых, УрФУ, 2012. С. 57-59

11. Попов А.А., Беликов С. В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С., Корниенко О.Ю. Изучение влияния феррита, образованного при охлаждении

из однофазной области и из МКИ, на ударную вязкость стали 13ХФА // Сборник научных трудов XIII международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых, УрФУ, 2012. С. 63-65

Список цитируемой литературы:

1. Полякова А.М. Межкритическая закалка конструкционных сталей / А.М. Полякова, В.Д. Садовский // МиТОМ. 1970. №1. с. 5...8.
2. Васильева А.Г. Влияние исходной структуры и скорости нагрева на свойства стали после межкритической закалки / А.Г. Васильева, Т.В. Гуляева, В.Г. Сазонов // МиТОМ. 1981. №5. с. 52...56.
3. Коган Л.И. Влияние аустенитизации в межкритическом интервале температур на структуру свойства низкоуглеродистых сталей / Л.И. Коган, Э.Ф. Матрохина, Р.И. Энтин // ФММ. 1981. Т. 52. вып. 6. с. 1232...1241.
4. Голованенко С.А. Двухфазные низколегированный стали / С.А. Голованенко, Н.М. Фонштейн. М.: Металлургия, 1986. 207 с.
5. Сазонов Б.Г. Влияние вторичной закалки из межкритического интервала на склонность стали к обратимой отпускной хрупкости / Б.Г. Сазонов // МиТОМ. 1957. №4. с. 30...34.

Подписано в печать 07.11.2012 г. Объем – 1 п.л. Тираж – 100 экз

Кафедра термообработки и физики металлов Института материаловедения и металлургии УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19