

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15'26-194:539.4.015

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУБНОЙ СТАЛИ
ПОСЛЕ ПОЛНОЙ ЗАКАЛКИ СО СТАБИЛИЗАЦИЕЙ АУСТЕНИТА

© 2019 г. А. Н. Маковецкий^{а, *}, Д. А. Мирзаев^б, Л. И. Юсупова^а,
А. О. Красноталов^{а, б}, А. А. Мирзоев^б, С. А. Созыкин^б

^а ПАО “Челябинский трубопрокатный завод”, ул. Машиностроителей, 21, Челябинск, 454129 Россия

^б Южно-Уральский государственный университет, пр. им. В. И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: aleksandr.makovetskiy@chelpipe.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 07.05.2019 г.

Принята к публикации 21.05.2019 г.

Изучен механизм стабилизации остаточного аустенита в высоколегированной стали с 13% хрома при обработке “Quenching partitioning”. Установлено, что механические свойства после такой термической обработки обусловлены влиянием противоположных эффектов стабилизации и отпуска и в значительной степени зависят от положения температуры остановки охлаждения относительно мартенситной точки, которое определяет количества как аустенита, подвергшегося стабилизации, так и мартенсита, отпущенного при этой же температуре.

Ключевые слова: стабилизация аустенита, quenching partitioning

DOI: 10.1134/S0015323019100073

ВВЕДЕНИЕ

Высокохромистые стали представляют перспективный материал для изготовления обсадных труб нефтепроводов, шибберных заслонок, вентиля и т.п. [1–3]. При содержании хрома более 12% такие стали устойчивы по отношению к питтинговой коррозии и растрескиванию. А наличие мартенситной структуры обеспечивают высокую прочность и износостойкость [4]. Однако при эксплуатации нефте- и газопроводов неизбежны моменты резкого увеличения или снижения внутреннего давления в трубе, что приводит к появлению быстрорастущих окружных напряжений. При температурах эксплуатации арктических нефтепроводов это вызывает продольное хрупкое разрушение труб. Поэтому главную проблему при выборе состава стали и режима термообработки создает необходимость достижения согласно ТУ ЧТПЗ для труб высокого давления уровня антагонистичных друг по отношению к другу свойств прочности ($\sigma_T = 552\text{--}655$, $\sigma_B \geq 655$ МПа) и ударной вязкости ($KCV^{60} \geq 50$ Дж/см²). Весьма перспективной сталью в этом отношении является экономно легированная сталь 15X13H2 [4]. Необходимо отметить, что исследование механических свойств этой стали было проведено Лаевым [4], Пышминцевым [5] и Смирновым [6]. Авторы изучили возможности использования обычной полной закалки, закалки из межкритического интер-

вала (МКИ) температур с последующим высоким отпуском ниже A_{c1} и термомеханической обработка. Надежное достижение требуемого уровня свойств обеспечивала термомеханическая обработка. Закалка из МКИ давала требуемые свойства на пределе, но однократная закалка с высоким отпуском не позволяла достигнуть требуемого комплекса свойств. Последний результат был подтвержден также исследованиями, проведенными нами в ЮУрГУ и на ЧТПЗ. Поэтому авторы статьи обратили внимание на эффект стабилизации аустенита, который был установлен для хромоникелевых низкоуглеродистых сталей впервые в работах Малышева, с сотрудниками [7, 8] и позднее Блантером и Серебрянниковой [9, 10]. Они показали, что выдержка непревращенного аустенита над M_s приводит к значительному снижению этой точки и стабилизации аустенита. Однако изученные Малышевым стали имели содержание никеля примерно в 6 раз выше, чем у рассматриваемой стали. Явление стабилизации аустенита для сталей с более близкими к нашей составами впервые обнаружил и исследовал Беляков [11] после аустенитизации, закалки, прерванной между M_s и M_f , выдержки образцов, содержащих аустенит и мартенсит при различных температурах выше M_s и завершающего охлаждения. Он предположил, что стабилизация обусловлена диффузией углерода из решетки мартенсита в аустенит, что приводит к увеличению концентрации углерода в γ -фазе, и

Таблица 1. Химический состав опытной стали 15X13H2

Элемент	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Fe
Мас. %	0.14	0.52	0.28	0.012	0.002	12.45	2.26	0.15	0.1	Ост.

как следствие, повышению ее устойчивости. Через 30 лет этот эффект металловеды начали использовать для увеличения количества устойчивого при отрицательных температурах остаточного аустенита с целью повысить пластичность и ударную вязкость, например, трубных сталей при -60°C [12–15]. Соответствующую термообработку, при которой закалочное охлаждение стали прекращают при некоторой температуре T_1 , расположенной между M_s и M_f , а затем нагревают сталь и выдерживают при температуре выше M_s , вызывая стабилизацию аустенита, а далее охлаждают до T_1 и ниже, называют “Quenching and Partitioning” или сокращенно “Q&P”. Перед проведением реальной обработки по дилатограмме конкретного режима термообработки определяют температуру T_1' возобновления мартенситного превращения. Разность $\Delta T = T_1 - T_1'$ характеризует величину эффекта стабилизации. На основе таких экспериментов можно выбрать температуры T_1 и T_2 такими, чтобы ΔT имела определенную величину, например, максимальную.

На основе этих соображений в нашей работе сделана попытка улучшить комплекс механических свойств стали 15X13H2 при использовании стабилизирующей аустенит обработки. Цель настоящего исследования – установить, какой комплекс механических свойств стали 15X13H2 может обеспечить использование полной закалки со стабилизирующей аустенит обработкой при варьировании температур остановки охлаждения и стабилизирующего отжига аустенита, а также длительности выдержки.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемым материалом являлась низкоуглеродистая нержавеющая сталь мартенситного класса 15X13H2. Химический состав стали представлен в табл. 1.

Схема экспериментов по стабилизации аустенита рассмотрена выше. Из труб вырезали темплеты, последовательно нагревали их до 950°C , выдерживали 1 ч и закаливали на воздухе в течение времени τ_1 до температуры $T_1 = 300-80^{\circ}\text{C}$, расположенной ниже M_s , нагревали до температуры стабилизации $T_2 = 250-500^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение времени $\tau_2 \sim 15$ мин, которое согласно дила-

тометрическим экспериментам создает максимальную стабилизацию аустенита (рис. 1).

Механические испытания на статическое растяжение проводили на машине Instron 3382 при скорости удлинения 1 мм/мин. На одно измерение были использованы 3 образца с диаметром рабочей части 6 мм и расчетной длиной 30 мм по ГОСТ 1497 с последующим усреднением результатов. Погрешности измерения $\sigma_{0.6}$ и σ_b не превышали 10 МПа, а относительного удлинения 0.3%. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре на образцах сечением 10×10 мм с V-образным надрезом согласно ГОСТ 9454. Перед измерениями образцы охлаждали в смеси спирта и жидкого азота до температуры -60°C . По результатам измерения на четырех образцах определяли среднее значение ударной вязкости и дисперсию распределения.

Поскольку положение начала перегиба дилатометрической кривой при образовании аустенита выражено нечетко, то критическая точка A_{c1} была измерена по положению минимума твердости при последовательном нагреве исходно закаленных образцов с шагом 10°C , выдержке и охлаждении в воде. Остальные критические точки показаны на дилатограмме нагрева и охлаждения образца соответственно со скоростями нагрева 14 и охлаждения $12^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рис. 2), точка начала образования аустенита $A_{c1} = 690^{\circ}\text{C}$.

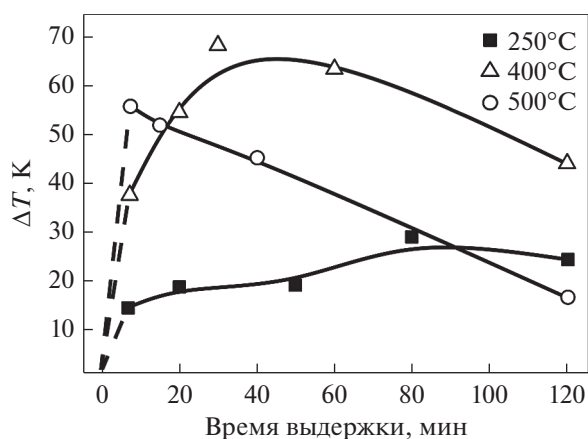


Рис. 1. Зависимость температурного интервала стабилизации аустенита от длительности отжига при различных температурах [16].

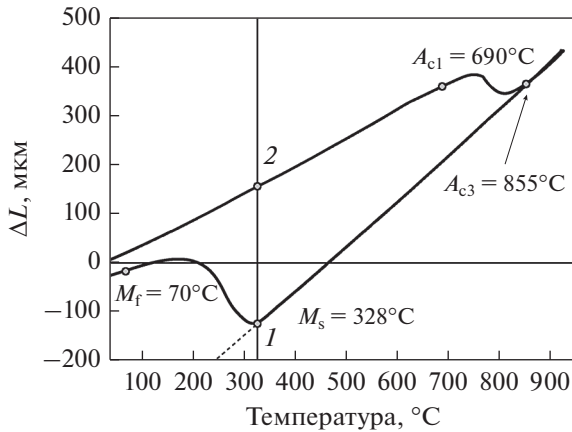


Рис. 2. Дилатограмма нагрева и охлаждения без стабилизации образца стали 15X13H2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффекты стабилизации. Рис. 3 отражает влияние температуры T_2 стабилизирующего отжига ($\tau_2 = 15$ мин) на основные механические характеристики образцов стали 15X13H2, которые были предварительно аустенитизированы в течение часа при 950°C и охлаждены на воздухе до 120°C . Затем охлаждение прерывали, а образцы были последовательно нагреты до различных температур T_2 от 300 до 600°C и выдержаны 15 мин. Последующее охлаждение до комнатной температуры проводили в воде. Следует иметь в виду, что нагрев, стабилизирующий аустенит, для основной фазы стали — мартенсита — представляет обычный отпуск. По этой причине зависимости пределов текучести и прочности от температуры T_2 похожи на аналогичные зависимости для закаленной стали от температуры отпуска [10]. Например, они имеют максимумы в районе $\sim 500^\circ\text{C}$, что обусловлено интенсивным выделением дисперсных карбидов. Ударная вязкость максимальна после стабилизации аустенита в районе $350\text{--}420^\circ\text{C}$. Так, отжиг при 350°C и последующее охлаждение позволяют достичь значения $KCV^{-60} = 51.5$ Дж/см², что немного выше требований ТУ. Однако дисперсия распределения значений этой случайной величины довольно высока, а среднее квадратическое отклонение составляет 1.85 Дж/см², что делает практические результаты не вполне устойчивыми. Весьма вероятно, что ситуацию может улучшить дополнительный отпуск стали на $350\text{--}400^\circ\text{C}$, поскольку мартенсит, образовавшийся при окончательном охлаждении до 20°C , остается хрупким. В работе [13] предложен способ аналитического расчета температуры T_1 прерывания закалочного охла-

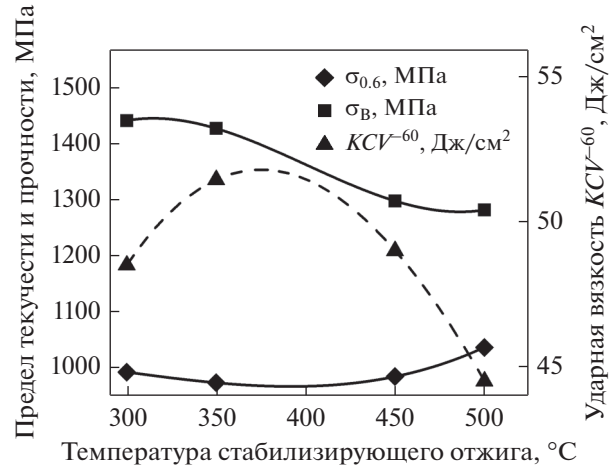


Рис. 3. Влияние температуры T_2 стабилизирующего отжига (15 мин) и охлаждения в воде на механические свойства стали 15X13H2 после аустенитизации при 950°C 1 ч, закалочного охлаждения на воздухе до $T_1 = 120^\circ\text{C}$ и нагрева до T_2 .

ждения на основе уравнения Койстинена—Марбургера. При этой температуре фактически достигается максимальное количество остаточного аустенита. Однако оценить T_1 можно просто: $T_1 = M_f + \Delta T$, где M_f — температура конца мартенситного превращения, ΔT — максимальный температурный интервал стабилизации (см. рис. 1). Для нашей стали $M_f = 70^\circ\text{C}$, а после выдержки 15 мин при 450°C $\Delta T = 50^\circ\text{C}$. Такой расчет позволил определить, что оптимальное значение температуры остановки закалочного охлаждения T_1 равно 120°C . Оно было использовано в экспериментах, результаты которых приведены на рис. 3.

Для того чтобы проверить наши выводы, были проведены опыты, в которых температуре T_1 придавали значения выше и ниже оптимального (табл. 2).

Важно учитывать, что рассматриваемая сталь подвержена отпускной хрупкости. Когда образцы охлаждаются от 950°C до T_1 , их температура “пересекает” интервал отпускной хрупкости, обусловленной как выделением карбидов хрома, так и сегрегацией фосфора по границам зерна [17]. Однако снижение ударной вязкости в этом случае должно быть одинаковым для всех образцов независимо от температур остановки охлаждения, поскольку все они расположены ниже интервала отпускной хрупкости. Авторы считают, что, если этот эффект действительно присутствует, то речь идет о том небольшом количестве α -фазы, которое возникало из аустенита в ходе замедленного охлаждения на воздухе и подвергалось тепловому охрупчиванию. Более заметное охрупчивание развивается при температурах стабилизирующего отжига 450 и 500°C в том случае, когда в структуре

Таблица 2. Механические свойства стали 15X13H2 после аустенизации 1 ч при 950°C, охлаждения на воздухе длительностью τ_1 до температуры T_1 , нагрева до температуры стабилизации T_2 и выдержки τ_2 с заключительным охлаждением в воде

№ п/п	Режим охлаждения		Режим изотермической выдержки		Предел текучести и прочности		Относительное удлинение	Ударная вязкость при -60°C
	T_1 , °C	τ_1 , мин	T_2 , °C	τ_2 , мин	$\sigma_{0,6}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	KCV^{-60} , Дж/см ²
1	250	40	450	15	972	1417	14.8	11.3
2	250	40	320	40	983	1407	14.8	23
3	250	40	320	15	1054	1454	14.8	11.6
4	150	30	450	15	866	1312	20.5	40.5
5	120	40	500	15	1036	1281	15.6	44.5
6	120	40	450	15	984	1297	17.2	49
7	120	40	350	15	973	1426	13.5	51.5
8	120	40	300	15	992	1440	13.5	48.5
9	85	60	450	15	1089	1338	13.5	43.3

уже присутствует мартенсит. Именно с этим обстоятельством, вероятно, связано возрастание ударной вязкости в два раза при понижении температуры стабилизации T_2 от 450 до 320°C в опытах 1 и 2. Аналогичное явление наблюдается при снижении температуры T_2 от 450 до 350°C в опытах 6 и 7 при $T_1 = 120^\circ\text{C}$. Дальнейшее снижение температуры T_2 до 300°C приводит вновь к понижению ударной вязкости, но этот результат может быть обусловлен уменьшением эффекта стабилизации аустенита ниже 320°C. Причина влияния температуры остановки охлаждения T_1 на ударную вязкость имеет иную природу. После охлаждения образцов до 250°C образуется 59% мартенсита [1], количество которого при дальнейшем нагреве на 450°C и выдержке 15 мин практически не изменилось. Поскольку эффект стабилизации составляет 50°C, то при окончательном охлаждении, начиная с $250 - 50 = 200^\circ\text{C}$ начнется образование свежего, неотпущенного мартенсита, что безусловно является главной причиной очень низкой ударной вязкости стали (табл. 2) после такой обработки. Поэтому температуры прерывания охлаждения от 250°C и выше являются самыми неблагоприятными для достижения высокой ударной вязкости. В опыте 4 (табл. 2) температуру T_1 понизили до 150°C. Дальнейший режим обработки был таким же, как в опыте 1. Все дилатогаммы стабилизирующих обработок ($T_2 = 300-500^\circ\text{C}$), для которых закалочное охла-

ждение прерывали при 150 или 120°C, имеют практически одинаковый вид, показанный на рис. 4. После охлаждения от T_2 (здесь 400°C) возобновления мартенситного превращения не наблюдается.

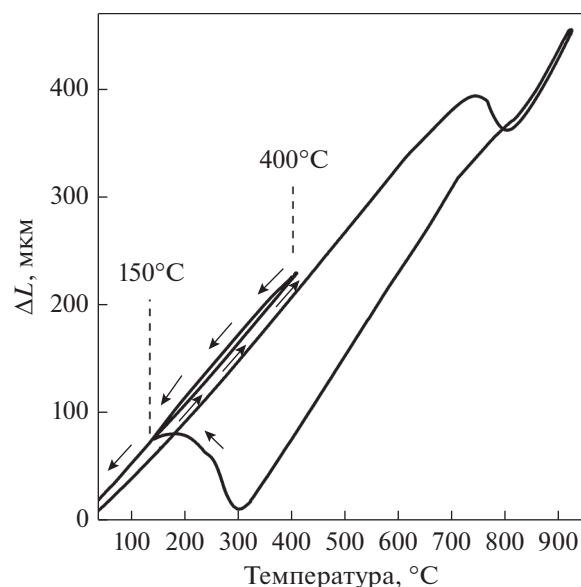


Рис. 4. Дилатогамма образца стали 15X13H2, охлажденного от 950°C (1 ч) на воздухе до 150°C, отожженного затем при 400°C 15 мин и охлажденного до 20°C со скоростью 2°C/мин.

Линия охлаждения от 400°C не имеет никаких изгибов ниже 150°C. То относительно небольшое количество аустенита, которое сохранилось после отжига при T_2 , застabilизировалось так, что температура M_f сместилась, по-видимому, в область отрицательных температур. О ее положении можно косвенно судить по величине ударной вязкости при -60°C, так как высокая ударная вязкость предполагает реализацию пластичности, наведенной мартенситным превращением. Снижение температуры прерывания закалочного охлаждения от 250 до 150°C вызывает после стабилизации при 450°C возрастание ударной вязкости от 11.3 до 45.5 Дж/см². Дальнейшее снижение T_1 до 120°C при такой же стабилизации обеспечивает значение KCV^{-60} , равное 51.5 Дж/см². Можно полагать, что точка M_f закономерно понижается при снижении T_1 , вероятно, до тех пор, пока последняя не достигнет точки M_f нестабилизированной стали, т.е. исчезнет остаточный аустенит. К такому состоянию сталь приближается при использовании режима 9, у которого температура T_1 всего на 15°C выше исходной точки M_f . При использовании этого режима KCV^{-60} уменьшается примерно на 6 Дж/см² по отношению к режиму 6.

ВЫВОДЫ

1. Отжиг двухфазной структуры аустенит + мартенсит действительно приводит к стабилизации γ -фазы и возрастанию ударной вязкости KCV^{-60} .

2. При отжиге 400–520°C наряду со стабилизацией аустенита проходит отпуск мартенсита, который и у высокохромистых сталей вызывает отпускную хрупкость (475°C), а в случае появления феррита – тепловое охрупчивание.

3. Результат суммирования противоположных эффектов стабилизации и отпуска в значительной степени зависит от положения температуры T_1 остановки охлаждения относительно M_s , которое определяет количества как аустенита, подвергнувшегося стабилизации при T_2 , так и мартенсита, отпущенного при этой же температуре.

4. Если температура T_1 равна или выше 250°C, то для всех температур T_2 стабилизирующего отжига от 250 до 500°C наблюдается снижение ударной вязкости в окончательном состоянии стали вследствие возобновления мартенситного превращения при более низких температурах, т.е. появления в структуре неотпущенного мартенсита.

5. При понижении температуры T_1 от 250 до 150°C и далее до оптимальной температуры $M_f + \Delta T = 120^\circ\text{C}$ ударная вязкость повышается, достигая максимума при 120°C, а затем при $T_1 = 85^\circ\text{C}$ и ниже уменьшается вследствие снижения количе-

ства остаточного аустенита, подвергающегося стабилизации.

6. Максимальная ударная вязкость $KCV^{-60} = 51.5$ Дж/см² у рассматриваемой стали наблюдается после стабилизирующей обработки, для которой $T_1 = 120$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $t_2 = 15$ мин.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства высшего образования и науки РФ № 3.9660.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982. 184 с.
2. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургиздат, 1969. 800 с.
3. Мирзаев Д.А., Безик А.С., Созыкин С.А., Маковецкий А.Н. Влияние межкритической закалки на механические свойства стали 13X11H2B2MФ // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2018. № 4. С. 45–49.
4. Лаев А.К. Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства коррозионно-стойких сталей мартенситного и супермартенситного классов для изготовления труб нефтегазового сортамента. Автореферат кандидатской диссертации. Челябинск, ЮУрГУ, 2016. 21 с.
5. Пышминцев И.Ю., Битюков С.М., Лаев К.А., Борякова А.Н., Мананников Д.А. Исследование сталей класса “супер-хром”, предназначенных для изготовления коррозионно-стойких высокопрочных труб нефтяного сортамента // Черная металлургия. 2010. № 2(1322). С. 51–56.
6. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Лаев К.А., Ахмедьянов А.М. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на свойства высокохромистой стали // Вестник ЮУрГУ, серия “Металлургия”. 2012. № 39. С. 85–88.
7. Малышев К.А., Бородина Н.А., Мирмельштейн В.А. Стабилизация аустенита при температурах выше интервала мартенситного превращения // ФММ. 1956. Т. 11. Вып. 2. С. 277–283.
8. Малышев К.А., Бутакова Э.Д. Магнитометрическое исследование стабилизации аустенита в сплавах // ФММ. 1970. Т. 30. Вып. 3. С. 602–605.
9. Блантер М.Е., Серебренникова Б.Г. О природе термической стабилизации аустенита // Металловедение и термич. обр. металлов. 1972. № 2. С. 7–9.
10. Блантер М.Е., Серебренникова Б.Г. К вопросу о природе термической стабилизации аустенита // Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. Научн. Труды Всесоюз. Заочного машиностр. инсти-та. Т. 1. М.: ВЗМИ, 1973. С. 39–46.
11. Беляков Л.Н., Козловская В.И. Остаточный аустенит в мартенситных нержавеющих сталях // Металловедение и термич. обр. металлов. 1965. № 2. С. 52–54.

12. *Speer J., Matlock D.K., De Cooman B.C., Schroth J.G.* Carbon partitioning into austenite after martensite transformation // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 2611–2622.
13. *Mola J., de Cooman B.C.* Quenching and Partitioning (Q&P) Processing of Martensitic Stainless Steels // *Metals & Mater. Soc. ASM Intern.* 2013. V. 44A. P. 22.
14. *Speera J.G., Assunção F.C.R., Matlock D.K., Edmondsc D.V.* The “Quenching and Partitioning” Process: Background and Recent Progress // *Mater. Research.* 2005. V. 8. № 4. P. 417–423.
15. *Speer J.G., Matlock D.K., DeCooman B.C., Schroth J.G.* Comments on “on the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium” by M. Hillert and J. Agren *Scr. Mater.* 2004. V. 50. P. 697–699 // *Scr. Mater.* 2004. V. 52. P. 83–85.
16. *Мирзаев Д.А., Созыкин С.А., Маковецкий А.Н., Красноталов А.О., Юсупова Л.И.* Дилатометрическое исследование образования мартенсита и эффектов стабилизации аустенита в высокохромистой стали 15X13H2 // *ФММ.* 2019. Т. 120. Вып. 8. С. 840–844.
17. *Устиновщиков Ю.И.* Причины возникновения хрупкости в процессе высокого отпуска хромистых сталей // *ФММ.* 1977. Т. 44. Вып. 1. С. 144–151.