

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОМУ РАССТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ

Коростелев А.Б., Филиппов В.Г., Шабалов И.П., Чевская О.Н.

ГНЦ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», АО «НИКИЭТ им. Н.А.Доллежалея»
igs12@yandex.ru

Исследованы механические свойства, параметры трещиностойкости и сопротивления коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) сверхнизкоуглеродистой мартенситной стали (СНМС) типа 05Х2Г2Б и низколегированной трубной стали 10Г2ФБ с разным структурным состоянием в зависимости от обработки. Показано, что, несмотря на более высокий уровень прочности, сопротивление КРН СНМС на 25-30% выше, чем низколегированной стали с феррито-перлитной структурой и близко к таковому для этой стали, подвергнутой закалке с отпуском.

Известно, что одним из перспективных конструкционных материалов являются низкоуглеродистые мартенситные стали (НМС), закаливающиеся на воздухе [1-3]. Такие стали обладают высокими значениями прочности и ударной вязкости, они нашли применение для бесшовных труб нефтяного сортамента. Для расширения области применения НМС были предложены составы сталей с пониженным содержанием углерода (менее 0,10%), обладающие достаточно хорошей свариваемостью, сверхнизкоуглеродистые мартенситные стали (СНМС), которые могут быть использованы, в том числе, для электросварных труб большого диаметра [3,4].

Поскольку в ходе длительной эксплуатации в условиях контакта металла труб с коррозионной средой возможно развитие коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) представляет интерес сравнительное исследование сопротивления КРН используемых в настоящее время низколегированных трубных сталей и СНМС [5-7].

Известно, что стали со структурой мартенсита обладают повышенной склонностью к замедленному хрупкому разрушению. Наиболее склонны к этому виду разрушения стали после закалки [5-9]. Отпуск или отдых (длительное вылеживание) снижают склонность закаленной стали к замедленному разрушению. Установлено, что высокая склонность к замедленному хрупкому разрушению закаленной на мартенсит стали является следствием повышенного уровня остаточных локальных микронапряжений, возникающих в результате мартенситного превращения. Отпуск или отдых приводят к релаксации остаточных локальных микронапряжений и повышают сопротивление замедленному хрупкому разрушению. Как показали исследования, СНМС не склонны к замедленному разрушению при испытаниях на воздухе, что является следствием низкого уровня остаточных микронапряжений [3-5].

Известно, что одним из способов выявления склонности к замедленному разрушению или КРН является построение скоростной зависимости разрушающего напряжения или характеристик пластичности и вязкости [5,8-9]. В отличие от явления хладоломкости, когда понижение температуры или увеличение скорости деформации приводят к переходу стали в хрупкое состояние, хрупкость, связанная с КРН, выявляется при низких скоростях деформации, при которых в процессе нагружения успевает происходить зарождение и распространение стабильной трещины [5,9-11]. .

В связи с чем, для оценки склонности к КРН испытания проводили в коррозионной среде с водородом с разными, в том числе низкими, скоростями деформации.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование сопротивления КРН СНМС и низколегированной трубной стали.

Материалы и методы исследований

Материалами для исследований были СНМС с содержанием углерода (0,040 – 0,045%), легированные хромом (1,6 – 1,9 %), марганцем (2,0 – 2,3 %), с небольшими добавками молибдена, никеля и ниобия (сталь типа 05Х2Г2Б) и низколегированная трубная сталь 10Г2ФБ.

Стали выплавляли в открытой индукционной печи и прокатывали по контролируемому режиму: температура начала и окончания черновой стадии прокатки составили 1100 – 1070 °С, температура начала и окончания чистовой стадии прокатки 860 – 830 °С. Как показали металлографические исследования, СНМ сталь в состоянии после контролируемой прокатки (КП) имела структуру речного мартенсита. Сталь 05Х2Г2Б открытой выплавки (№ 1) исследовали в состоянии контролируемой прокатки и отпуска при 650 °С в течение 1 часа (КП + О) (таблица 1).

Для сравнения параметров сопротивления коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) была выбрана низколегированная трубная сталь 10Г2ФБ с феррито-перлитной структурой после КП (№2). Кроме того, для выяснения влияния структурного состояния на склонность к КРН сталь 10Г2ФБ подвергали закалке (З) от 1000 °С в воде (№ 3) и закалке с последующим отпуском (З+О) при 600 °С – 1 час (№ 4). В таблице 1 показан тип микроструктуры исследуемых сталей, полученный в результате различных видов обработки.

Оценку склонности к КРН проводили по результатам испытаний при разных скоростях деформации на воздухе и коррозионной среде при насыщении водородом с построением зависимости параметров сопротивления разрушению от скорости деформации [3,5,12].

Склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением оценивали по снижению параметров сопротивления деформации и разрушению в результате уменьшения скорости деформации.

Оцениваемые параметры: σ_p - разрушающее напряжение; σ_{02} - напряжение общей текучести; f - стрела пластического прогиба; A_z - суммарная работа разрушения; A_3 - работа зарождения трещины; A_p - работа распространения трещины.

Для испытаний использовали стандартные ударные образцы размером 10x10x55 мм с острым надрезом глубиной 2 мм и радиусом в вершине 0,25 мм, вырезанные поперек прокатки (тип 11 по ГОСТ 9454-78).

Испытания проводили при трехточечном изгибе с записью диаграммы нагрузка-деформация в условиях одновременного воздействия напряжений, коррозионной среды ($P_h = 5,1$) и насыщения водородом по методике [3,5]. Скорость испытания варьировали в диапазоне 2-0,05 мм/мин.

Таблица 1 – Состояние и тип микроструктуры исследованных сталей

№ п/п	Сталь	Состояние	Микроструктура*	Соотношение структурных составляющих %	Размер зерна
1	05Х2Г2Б	КП+О	МО	100	7-8
2	10Г2ФБ	КП	Ф+П	90/10	10-11
3	10Г2ФБ	З	М	100	7
4	10Г2ФБ	З+О	МО	100	7

* М – мартенсит, МО – мартенсит отпуска, Ф – феррит, П – перлит.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Механические свойства исследованных сталей представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что уровень прочности СНМС выше, чем сталей с феррито-перлитной структурой после КП, но ниже, чем стали 10Г2ФБ в закаленном состоянии. Относительное удлинение δ_5 для СНМС составляет 17-21 %, что близко к пластичности стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки, закалки и закалки с последующим отпуском 16-23 %. Наибольшая пластичность отмечена для стали с феррито-перлитной структурой.

Ударная вязкость KCV^{20} СНМС после КП+О несколько выше, чем для стали 10Г2ФБ после КП, 3 и 3+О (№3).

Таблица 2 – Механические свойства исследованных сталей

№ п/п	Сталь	σ_B	$\sigma_{0,2}$	KCV^{20}	δ_5	σ_T/σ_B
		Н/мм ²		Дж/см ²	%	
1	05X2Г2Б	829	760	145	20	0,92
2	10Г2ФБ	625	555	135	23	0,89
3	10Г2ФБ	1257	1194	105	16	0,95
4	10Г2ФБ	791	750	125	19	0,95

Испытания на статический изгиб образцов с острым надрезом на воздухе показали, что по уровню разрушающего напряжения σ_r и напряжению общей текучести $\sigma_{от}$ СНМС близки к низколегированной стали со структурой после термоулучшения и превышают эти параметры для стали с феррито-перлитной структурой. Наиболее высокие значения прочностных показателей наблюдаются для стали 10Г2ФБ в закаленном состоянии (таблица 3).

Значения стрелы пластического прогиба (пластичность) для СНМС и низколегированной стали после закалки и отпуска близки по величине. Наибольшая пластичность отмечена для стали 10Г2ФБ с феррито-перлитной структурой (таблица 3).

Значения A_z и A_p для СНМС после КП+О близки к этим параметрам для стали 10Г2ФБ после закалки и отпуска и превышают их для этой же стали в закаленном состоянии.

Таким образом, наиболее высокое сопротивление зарождению и распространению трещины наблюдаются для стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки. СНМС после КП и отпуска имеет близкие значения этих характеристик со сталью 10Г2ФБ в термоулучшенном состоянии. При этом прочностные характеристики стали с феррито-перлитной структурой существенно ниже.

Таблица 3 – Параметры сопротивления разрушению исследованных сталей при испытаниях на изгиб на воздухе при скорости нагружения 2 мм/мин.

№ п/п	σ_r , Н/мм ²	$\sigma_{от}$, Н/мм ²	$f_{пл}$, мм	A_z , Дж/см ²	A_p , Дж/см ²	A_Σ , Дж/см ²
1	1743	1470	1,2	30	102	132
2	1594	919	4,5	80	130	210
3	2672	2156	0,7	21	81	102
4	1722	1556	1,3	38	94	132

Как показали исследования, СНМС оказались склонны к КРН при одновременном воздействии напряжений, коррозионной среды и водорода. Как отмечалось, о склонности к КРН можно судить по величине относительного снижения параметров сопротивления разрушению при уменьшении скорости нагружения. В качестве основных параметров сопротивления разрушению при КРН приняты:

- напряжение общей текучести $\sigma_{от}$, величина которого при испытаниях с низкой скоростью отражает напряжение зарождения стабильной трещины;
- работа зарождения трещины A_3 , величина которой при испытаниях с низкой скоростью фактически отражает работу зарождения и распространения стабильной трещины;
- суммарная работа разрушения, величина которой при испытаниях на КРН отражает работу зарождения, распространения стабильной трещины и долома [10,12].

Для сравнения проводили испытания трубной стали 10Г2ФБ в состоянии контролируемой прокатки (КП), закалки от 1000°C в воде (З) и закалки с отпуском при 600°C (З+О), результаты представлены на рисунках 1-3.

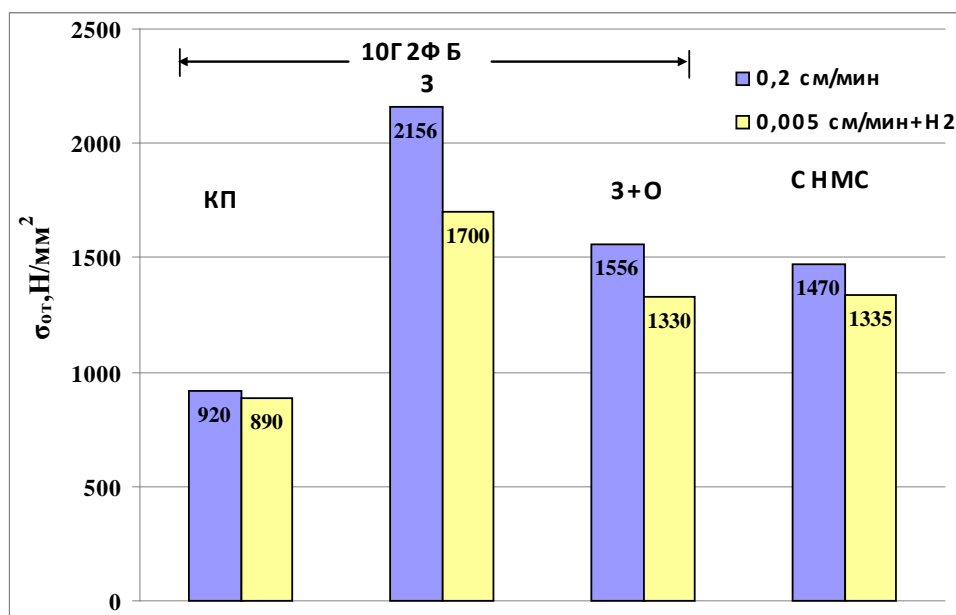


Рисунок 1 – Снижение напряжения общей текучести при уменьшении скорости нагружения для стали стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки (КП), закалки (З), закалки с отпуском (З+О) и СНМС после контролируемой прокатки при испытаниях на КРН.

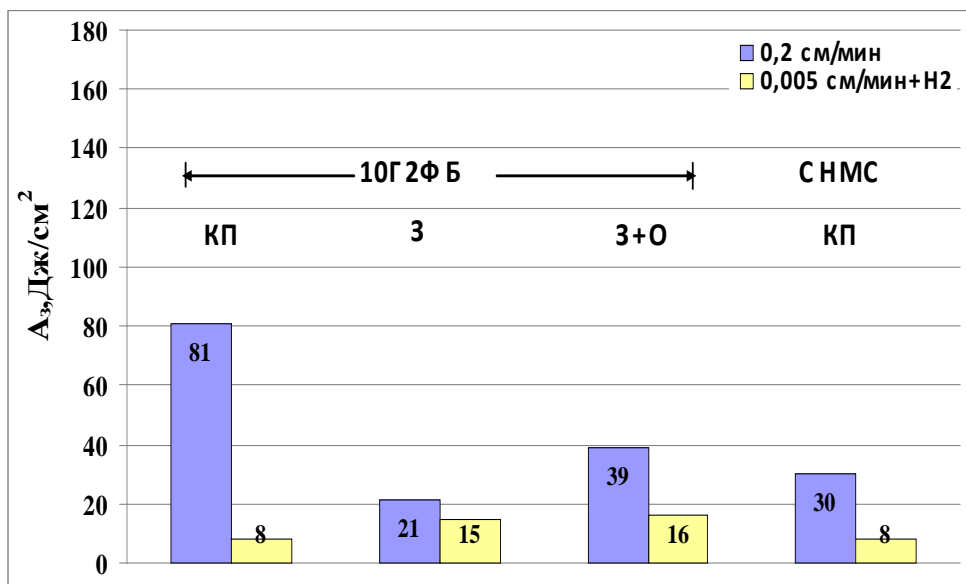


Рисунок 2 – Снижение работы зарождения трещины при уменьшении скорости нагружения для стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки (КП), закалки (3), закалки и отпуска (3+0) и СНМС после контролируемой прокатки при испытаниях на КРН.

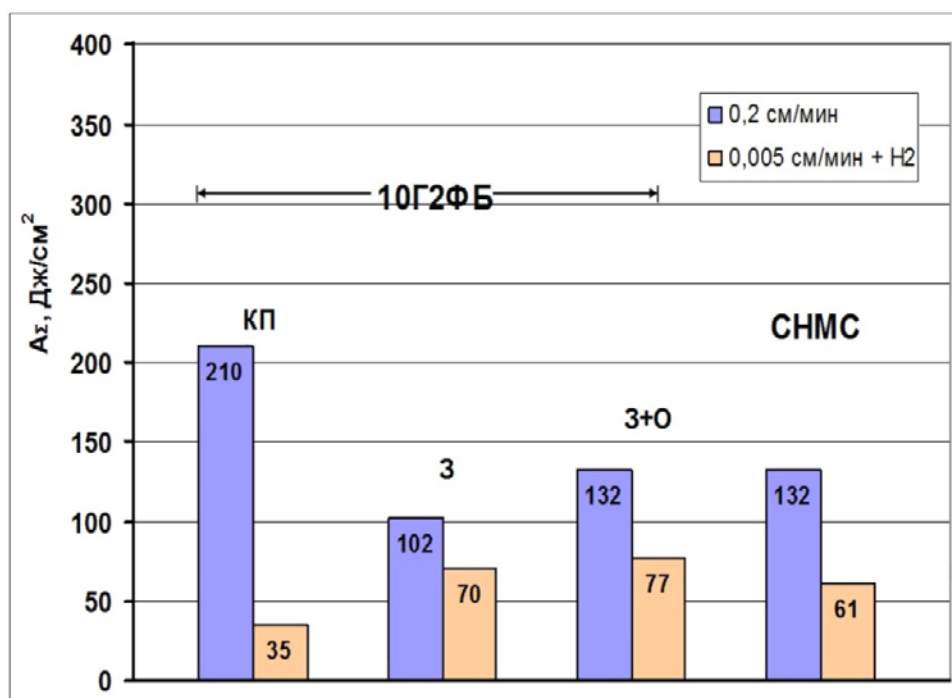


Рисунок 3 – Уменьшение работы разрушения в результате испытаний с низкой скоростью деформации в коррозионной среде при насыщении водородом стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки (КП), закалки (3) и закалки с отпуском (3+0) и СНМС после контролируемой прокатки.

Из рисунка 1 видно, что для всех случаев наблюдается снижение напряжения общей текучести при испытаниях с более низкой скоростью нагружения в условиях насыщения стали водородом, что является следствием зарождения стабильной трещины в ходе нагружения. Для разных состояний это снижение невелико и составляет от 5 до 20%. Наименьшее снижение напряжения общей текучести наблюдается для наименее прочной стали 10Г2ФБ с феррито-перлитной структурой (КП).

Закалка и закалка с отпуском повышают прочность и снижают работу зарождения трещины и суммарную работу разрушения стали 10Г2ФБ (табл. 3). При этом склонность к КРН, оцениваемая по степени снижения работы разрушения при испытаниях с низкой скоростью нагружения по сравнению с состоянием КП также уменьшается. Из приведенных данных видно, что сопротивление КРН СНМС близко к закаленному и термоулучшенному состоянию стали 10Г2ФБ и превосходит таковое для этой стали с феррито-перлитной структурой (КП).

Как следует из рисунков 1-3, наиболее чувствительным параметром к КРН является работа зарождения трещины, уменьшение значения которой при снижении скорости нагружения при испытаниях в коррозионной среде при насыщении водородом наиболее существенно.

Изменение величины суммарной работы разрушения A_{Σ} представлено в виде скоростных зависимостей на рисунке 4, в качестве критерия изменения свойств дано относительное снижение A_{Σ} при уменьшении скорости нагружения:

$$\frac{\Delta A_{\Sigma}}{A_{\Sigma}} = \frac{A_{\Sigma}^{0,2} - A_{\Sigma}^{0,005}}{A_{\Sigma}^{0,2}},$$

где $A_{\Sigma}^{0,2}$ и $A_{\Sigma}^{0,005}$ - суммарная работа разрушения при скорости нагружения 0,2 и 0,05 мм/мин, соответственно.

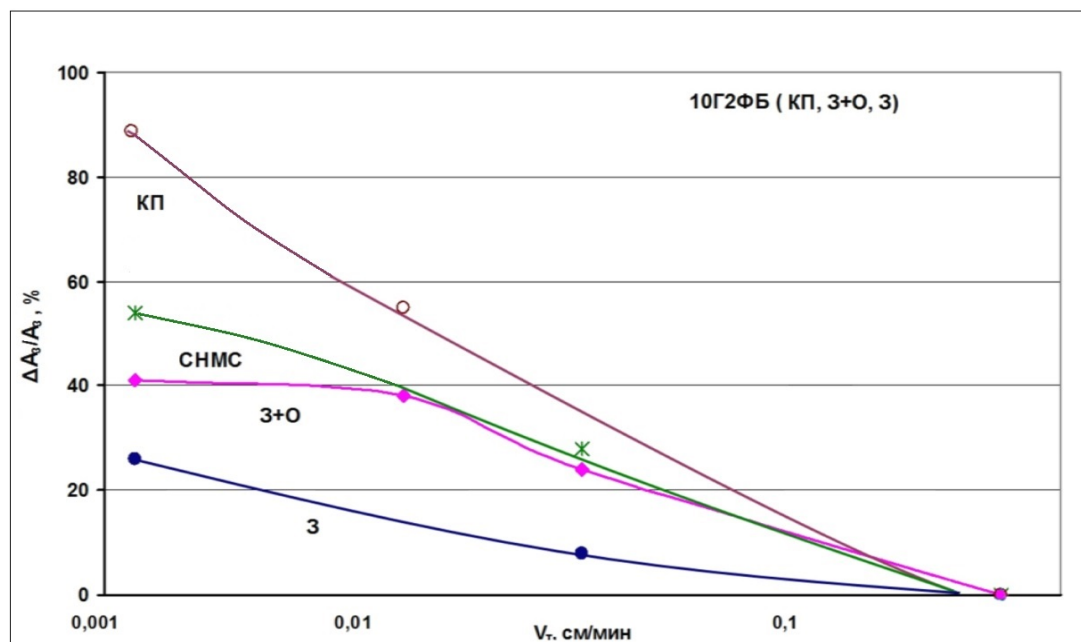


Рисунок 4 – Скоростные зависимости суммарной работы разрушения при испытаниях на КРН стали 10Г2ФБ после контролируемой прокатки (КП), закалки (3) и закалки с отпуском (3+О) и СНМ стали после КП+О.

Видно, что при уменьшении скорости нагружения от 2 до 0,05 мм/мин (почти на 2 порядка) падение величины A_{Σ} для стали с феррито-перлитной структурой существенно больше, чем для стали со структурой мартенсита: так для стали 10Г2ФБ с феррито-перлитной структурой оно составляет 80-90%, тогда как для этой же стали со структурой закаленного мартенсита 25-30%, а после отпуска – 40-50%. Снижение суммарной работы разрушения для СНМС после закалки с отпуском составляет ~50%. Можно полагать, что

СНМС после контролируемой прокатки без дополнительного отпуска будет обладать более высоким сопротивлением КРН, чем сталь, подвергнутая высокому отпуску.

В пользу этого предположения свидетельствует сопоставление средней приведенной скорости распространения стабильной трещины для стали 10Г2ФБ и стали типа 05Х2Г2Б.

В таблице 4 представлены значения средней скорости распространения стабильной трещины при КРН V_{cp}/σ_{cp} , где V_{cp} – средняя скорость распространения стабильной трещины $V_{cp} = l_k/t$, где l_k – критическая длина стабильной трещины, t – время ее роста, соответствующее длительности нагружения от начала ее роста, то есть достижения напряжения общей текучести $\sigma_{от}$, до начала роста трещины долома, то есть достижения

разрушающего напряжения; $\sigma_{cp} = \frac{\sigma_p + \sigma_{om}}{2}$ – среднее напряжение, при котором происходит распространение стабильной трещины.

Из представленных данных следует, что наиболее высокая скорость распространения стабильной трещины $2,5-2,6 \times 10^{-4}$ мм³/Н·мин наблюдается для стали 10Г2ФБ с феррито-перлитной структурой (КП). В закаленном и отпущенном состояниях стали 10Г2ФБ скорость распространения трещины минимальна и составляет $1,2-1,4 \times 10^{-4}$ мм³/Н·мин. Для СНМ стали типа 05Х2Г2Б скорость распространения стабильной трещины составляет $1,5$ мм³/Н·мин, что ниже, чем для стали с феррито-перлитной структурой.

Таким образом, высокопрочные (Х100) СНМ стали типа 05Х2Г2Б после контролируемой прокатки со структурой высокоотпущенного низкоуглеродистого мартенсита обладают более высоким сопротивлением КРН, чем сталь 10Г2ФБ более низкого класса прочности (Х70) с феррито-перлитной структурой.

Известно, что тенденция развития современных трубных сталей направлена на снижение содержания углерода и применение при производстве листового проката технологии контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением [5,7].

Таблица 4 – Средняя скорость распространения стабильной трещины V_{cp}/σ_{cp} , приведенная к среднему напряжению при испытаниях на КРН в условиях насыщения водородом

Сталь	Состояние	$V_{cp}/\sigma_{cp} \times 10^{-4}$, мм ³ /Н·мин
10Г2ФБ	КП	2,5
	З	1,4
	З+О	1,2
05Х2Г2Б	КП+О	1,5

При этом достигается сочетание высокой прочности, вязкости и хладостойкости за счет формирования структуры с различным соотношением низкоуглеродистого бейнита и феррита.

Следует отметить, что вопреки хорошо известному правилу, согласно которому увеличение прочности стали снижает ее сопротивление КРН [13-15], полученные результаты противоречат этому сложившемуся мнению. Стали более высокого класса прочности, но с другим типом структуры (мартенситной, а не феррито-перлитной или феррито-бейнитной) имеют более высокое сопротивление КРН.

Для выяснения причины такого противоречия сложившимся представлениям о поведении низколегированных сталей при КРН необходимо проведение дополнительных исследований. Тем не менее, полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения относительно повышенного сопротивления СНМ стали КРН в условиях насыщения стали водородом.

Во-первых, из полученных результатов следует важный вывод, что высокий запас вязкости и пластичности стали не гарантирует повышения сопротивления КРН в условиях насыщения стали водородом.

Во-вторых, как известно [2,4,12] и как показали результаты исследований тонкой структуры опытных СНМ сталей, структура исследованного металла отличается высокой

степенью дисперсности и, что самое главное, однородностью. Можно полагать, что последнее является основным фактором, определяющим повышенное сопротивление этих сталей КРН в условиях присутствия в них водорода. Известно, что зарождение трещины при замедленном разрушении, вызванном водородом, происходит при достижении его критической концентрации в местах возникновения локальных микронапряжений нагрузкой [5,8-9]. Чем больше неоднородность структуры, тем больше вероятность возникновения локальных «пиков» напряжений и тем ниже сопротивление зарождению трещины при насыщении стали водородом [5,9].

Наконец, еще одним важным фактором, от которого зависит сопротивление зарождению и распространению трещины при замедленном разрушении, вызванном водородом, является его диффузионная подвижность. Чем больше подвижность водорода в стали, тем меньше время достижения критической концентрации водорода в местах действия концентраторов напряжений и тем быстрее происходит зарождение трещины [5]. Структура мартенсита в отличие от ферритной, перлитной или бейнитной, характеризуется повышенной плотностью дефектов кристаллического строения (дислокаций), являющихся «ловушками» для диффузионно-подвижного водорода [5,8,9]. В связи с этим, можно полагать, что диффузионная подвижность водорода в структуре мартенсита будет ниже, чем в феррито-перлитной и феррито-бейнитной, что должно благоприятно сказываться на сопротивлении СММ стали КРН.

Таким образом, исходя из установленных закономерностей, можно полагать, что СММ стали обладают более высоким сопротивлением КРН при одновременном воздействии напряжений, коррозионной среды и водорода по сравнению с некоторыми типичными низколегированными трубными феррито-перлитными и феррито-бейнитными сталями, что, по-видимому, является следствием более однородной структуры реечного мартенсита и повышенной плотности дефектов кристаллического строения, являющихся водородными «ловушками».

Выводы

1. Проведено исследование сопротивления коррозионному растрескиванию под напряжением сверхнизкоуглеродистой мартенситной стали в условиях одновременного воздействия напряжений коррозионной среды и водорода при испытаниях с различными скоростями нагружения в сопоставлении с низколегированной трубной сталью после контролируемой прокатки, закалки и термоулучшения.

2. Установлено, что снижение скорости нагружения уменьшает сопротивление зарождению и распространению трещины в условиях испытаний в коррозионной среде при насыщении стали водородом, что свидетельствует о склонности исследованных сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением.

3. Показано, что сверхнизкоуглеродистая мартенситная сталь после контролируемой прокатки, несмотря на более высокий уровень прочности, менее склонна к коррозионному растрескиванию под напряжением, чем менее прочная низколегированная трубная сталь после контролируемой прокатки с феррито-перлитной структурой и близка по сопротивлению КРН к этой стали после закалки и закалки с последующим отпуском.

4. Высказано предположение, что более высокое сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением сверхнизкоуглеродистой мартенситной стали является следствием однородной, дисперсной структуры низкоуглеродистого мартенсита и повышенной плотности дефектов кристаллического строения, служащих «ловушками» для водорода.

Литература

1. Клейнер Л.М., Шацов А.А. Конструкционные высокопрочные низкоуглеродистые стали мартенситного класса. Пермь. ПГТУ. 2008. 303 с.
2. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М. Наука. 1977. 236 с.
3. Шабалов И.П., Филиппов В.Г., Чевская О.Н., Баева Л.А. Направления совершенствования конструкционных материалов для газо- и нефтепроводов. *Металлург*, 2017, №6, с.48-50.
4. Шабалов И.П., Филиппов В.Г., Чевская О.Н., Баева Л.А. Исследование свариваемости сверхнизкоуглеродистой стали. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*, 2018, №2, с.76-84.
5. Мишин В.М., Филиппов Г.А. Физика замедленного разрушения стали. Минеральные воды. «Полиграфпром». 2013. 455 с.
6. Саррак В.И., Филиппов Г.А. Хрупкость мартенсита//*МиТОМ*. 1978. №4. с.21-26.
7. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат. 2012. 696 с.
8. Mishin V.M., Filippov G.A. Microstructural Factors That Decrease the Local Strength of Grain Boundaries in Martensitic Steels, *Physics of Metals and Metallurgy*, 2018, Vol.119, No.5 pp.504-509.
9. Изотов В.И., Поздняков В.А., Филиппов Г.А. Влияние исходной структуры на особенности разрушения наводороженной малоуглеродистой стали, *ФММ*, 2002, т.93, №6, с.101-107.
10. Филиппов Г.А., Ливанова О.В., Белкин А.А. Структурные особенности коррозионно-усталостного механизма разрушения труб магистральных нефтепроводов, *Проблемы черной металлургии и материаловедения*, 2010, №1, с.65-71.
11. Ливанова Н.О., Соловьев Д.М., Шабалов И.П., Филиппов Г.А. Механизм разрушения сварных соединений магистральных нефтепроводов, *Проблемы черной металлургии и материаловедения*, 2015, №2, с.66-72.
12. Мишетьян А.Р., Шабалов И.П., Чевская О.Н., Филиппов Г.А. Влияние структурного состояния и температуры на сопротивление зарождению и распространению трещин трубных сталей различных классов прочности, *Металлург*. 2017. №12. с. 43-50.
13. Холодный А.А., Матросов Ю.И., Кузнеченко Я.С. Влияние прочности трубных сталей на сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением, *Металлург*. 2018. №6. с.53-58.
14. Шабалов И.П., Матросов Ю.И., Холодный А.А. и др. Сталь для газонефтепроводных труб, стойких против разрушения в сероводородосодержащих средах. – М. Металлургиздат, 2017. – 322с.
15. Холодный А.А., Кузнеченко Я.С., Матросов Ю.И., Ильичев М.В., Юсупов Д.И. Повышение стойкости против сульфидного растрескивания под напряжением низколегированных трубных сталей, *Металлург*. 2019. №4. с.58-65.