



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 50175

(13) A

(51) 6 C22C38/58

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СТАЛЬ

1

2

(21) 2001117557

(22) 06 11 2001

(24) 15 10 2002

(46) 15 10 2002, Бюл. № 10, 2002р

(72) Серебряник Ілля Павлович, Мануїлов Олексій
Дмитрович(73) НАУКОВО-ВИРОБНИЧА ФІРМА "МАРТЕМ
ЛТД"(57) Сталь, що містить вуглець, кремній, ванадій,
алюміній, сірку, фосфор, залізо, яка відрізняєтьсятим, що компоненти взяті у такому співвідношенні,
мас %

вуглець	0,02 - 0,24
марганець	0,05 - 0,8
кремній	0,8 - 1,2
сірка	макс 0,015
фосфор	макс 0,015
алюміній (розчинений)	0,002 - 0,06
ванадій	0,08 - 0,4
залізо	решта

Винахід відноситься до чорної металургії, зокрема до корозійно-стійких сталей, призначених для виготовлення устаткування, яке працює в агресивних середовищах, що містять в собі сірководень, і високому тиску при бурованні шпар, переробці нафти і газу, а також хімічної промисловості.

Відома сталь такого складу, мас % вуглець 0,04, марганець 5,05, хром 22,0, нікель 12,5, молібден 2,25, азот 0,30, ніобій 0,20, ванадій 0,20, залізо і неминучі домішки - інше. Дана сталь має низьку корозійну стійкість у середовищах, що містять сірководень. Зразки, виготовлені з цієї сталі, при випробуванні в насиченому водяному розчині сірководню при напругах σ_s , руйнуються за 100 - 150г (Див авторське посвідчення СРСР № 521350, кл. C22C 38/58).

Також відома сталь марки 12 X 18Н9, що містить в собі мас % вуглець 0,08, кремній 0,8, марганець 2,0, хром 17,0 - 19,0, нікель 4,0 - 9,0, титан 0,7 - 5,0, сірку до 0,02, фосфор до 0,035, залізо - інше.

Проте, дана сталь, що має достатню стійкість до міжкристалітної корозії (МКК), виявляє підвищену схильність до розтріскування під напругою в умовах впливу середовищ, що містять водень, і не забезпечує необхідної надійності і довговічності в роботі нафтопереробного і хімічного устаткування (Сталь 12 X 18Н9, ГОСТ 5632-72).

Найбільш близькою до очікуваної є сталь, що містить, мас % вуглець 0,02 - 0,22, кремній 1,3 - 1,7, марганець 0,06 - 0,9, ванадій 0,07 - 0,12, ніобій до 0,10, титан, а також інші елементи, вибрані із наступної групи: Be, Mg, Ca, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, W, Mo, Ge, Se, Rb, Ru, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Gd,

Tb, Du, Re, Os, Pb, B, U, N, крім того, сірку до 0,35 і фосфор до 0,035, залізо - інше (Див патент США № 6149862, кл. C22C 038/02).

Пріоритетною областю використання сталі є виготовлення устаткування для нафтової і газової промисловості. Проте, виготовлення відповідальних конструкцій із даної сталі, що має поліпшені властивості по опору крихкості водневій і сірководневою розтріскуванню, дуже обмежується внаслідок недостатніх пластичних властивостей. Сталі з зазначеним змістом кремнію мають низький рівень ударної в'язкості. Так, випробування на ударний вигин сталі при -40°C із круглим надрізом показали роботу удару в середньому 7 - 8Дж. У результаті зміни режимів термообробки збільшується середнє значення роботи удару до 38 - 40Дж. Проте, окремі значення роботи удару відрізнялися один від одного більш ніж у три рази (мінімальні значення показали 11Дж, 18Дж), тобто сталь не має стабільну і високу ударну в'язкість.

В основу винаходу поставлена задача удосконалити склад сталі, у якій за рахунок нового співвідношення компонентів буде забезпечена стабільна і висока пластичність і ударна в'язкість, що дозволить розширити галузі застосування сталі для виготовлення відповідального устаткування, яке працює в агресивних середовищах при зберіганні поліпшених властивостей по опору водневій крихкості і сірководневою розтріскуванню.

Для рішення поставленої задачі в сталі, що містить вуглець, кремній, ванадій, алюміній, сірку, фосфор, залізо, відповідно до винаходу, зазначені компоненти узяті у такому співвідношенні, мас %

(13) A

(11) 50175

(19) UA

Вуглець	0,02 - 0,24
Марганець	0,05 - 0,8
Кремній	0,8 - 1,2
Сірка	макс 0,015
Фосфор	макс 0,015
Алюміній (розчинений)	0,002 - 0,06
Ванадій	0,08 - 0,4
Залізо	інше
Крім того, сталь може додатково містити ніобій і/або титан і/або РЗМ у такому співвідношенні, мас %	
Ніобій	0,03 - 0,12
Титан	0,01 - 0,14
РЗМ	0,001 - 0,08

Запропонована сталь, що містить кремній, на відміну від відомої має зменшений вміст кремнію до 0,8 - 1,2% мас Залізо-кремнієвий сплав із таким вмістом кремнію з точки зору оклюзійної спроможності по водню, не є оптимальним Проте сталь на його основі (Si 0,8 - 1,2% мас), за інших рівних умов, має в середньому у 2,5 рази меншу оклюзійну спроможність, чим така ж сталь, але з вмістом кремнію 0,5% мас Причому, для запропонованої сталі низька оклюзійна спроможність по водню є основною захисною функцією від втрати пластичності при впливі середовищ, які наводнюють Також важливу роль у захисті від впливу агресивних середовищ грає механізм взаємодії кремнію, вуглецю й карбидоутворюючих елементів, що містяться в залізо-основі у визначених кількостях, передбачених даним складом

У бінарних без вуглеця залізо-кремнієвих сплавах кремній значно збільшує міцність ферита, цей вплив виявляється й у кремнієвих сталях У порівнянні з відомою сталлю, зменшення вмісту кремнію до 1,2% мас зменшить ступінь зміцнення ферита Це дозволить істотно збільшити пластичні властивості ферита і підвищити ударну в'язкість сталі

Зменшення вмісту кремнію менше 0,8% мас недоцільно, тому що це призведе до підвищення оклюзійної спроможності по водню залізо-кремнієвого сплаву з таким вмістом кремнію, що збільшить втрату пластичності при наводненні, а також до недостатнього зміцнення ферита кремнієм

Введення ванадія обумовлене необхідністю зв'язування вуглецю в карбідну фазу і запобігання його виділення у виді графіту, унаслідок графітоутворюючої дії кремнію, на поверхні мікропустот Це запобігає можливості утворення хімічної реакції між незв'язаним вуглецем і воднем, у результаті якої утвориться метан і багаторазово збільшиться тиск у мікронесуцільностях сталі Такий внутрішній тиск метану в сталі є однією з причин її водневої крихкості Причому ванадій найкращий елемент для зв'язування вуглецю, оскільки є одним із групи найдужчих карбидоутворюючих елементів (Ti, V, Zr, Nb) і утворює простий карбід VC (V₄C₃), який є стійким до впливу водню З групи (Ti, V, Zr, Nb) карбід ванадія має найменшу температуру розчинення при нагріванні, що дає можливість використовувати весь вуглець, що міститься в сталі, у γ-α-перетвореннях для утворення гартівних структур, проводячи загартування від більш низьких температур, чим це треба було б у випадках легування

сталі Ti, Zr і Nb, Карбід ванадія також має найменшу температуру виділення при відпуску (із групи Ti, V, Zr, Nb), що дозволить утворити і, головне, коагулювати карбідну складову, не перевищуючи точку A_{γ1}

До складу сталі ванадій вводиться в межах від 0,08% мас до 0,4% мас Перевищення вмісту ванадія вище 0,4% мас призводить до утворення великого обсягу карбідної фази, що розташовується по межах зерен, що знижує в'язкісні характеристики сталі

Алюміній є елементом, що утворює твердий розчин, також як і кремній, зміцнює і знижує в'язкісні властивості ферита, але, на відміну від кремнію, не знижує його оклюзійну спроможність по водню Алюміній уведений до складу в якості розкислювача сталі для повного засвоєння ванадія Важливим моментом є не перевищення його вмісту в розчині 0,06% мас

Інші компоненти введені до складу сталі без істотної зміни в порівнянні з прототипом

Вуглець дозволяє сталі зазнавати γ-α-перетворення під час загартування й зміцнюватися за рахунок виділення карбідів під час відпуску

Вміст марганця в сталі може бути від 0,05% до 0,8% мас При такій концентрації марганець є природною домішкою - елементом, необхідним для виплавки сталі високої якості Оскільки марганець має підвищену спорідненість до сірки, він використовується як один із деселсфураторів сталі Проте, сульфід марганцю під час прокатування сталі утворюють рядкові включення, які мають високу температуру плавки і не коагулюють навіть при наступній термообробці Наявність рядкових включень знижує ударну в'язкість, а, головне, провокує корозійне розтріскування, оскільки вони є колекторами водню й ініціаторами тріщин Тому, під час проведення плавки, після деселсфуратції марганцем необхідно збільшувати витримку для спливання сульфиду марганцю і переходу його в шпак

Ніобій утворює карбід NbC (Nb₄C₃), який із моменту утворення має округлену коагульовану форму Карбід ніобія має дуже високу стійкість до впливу водню Температура плавлення карбіда ніобія вище температури, при якій ведеться плавка, тому в рідкому розплаві його частинки є центрами кристалізації і забезпечують високий бал зерна Під час термообробки карбід ніобія не розчиняється при звичайних температурах загартування і, знаходячись у металі в період нагрівання, механічно перешкоджає об'єднанню кристалів, тобто росту зерна сталі

До складу сталі ніобій вводиться в межах від 0,03% мас до 0,1% мас Перевищення вмісту ніобія вище 0,1% мас призводить до утворення надмірної кількості практично не розчинної карбідної фази, яка виділиться по межах зерен, що призведе до крихкості сталі При виробництві сталі для нафтовидобувного устаткування кращим є вміст ніобія в сталі 0,03% - 0,07% мас У сталі, що буде використовуватися в умовах підвищених температур і високого тиску водню бажано вводити ніобій в межах вмісту 0,08% - 0,1% мас

Титан утворює карбід титана TiC, який, також

як карбід ванадія і карбід ніобія має високу стійкість до впливу водню. Титан використовується при виплавці сталі, що буде працювати в умовах підвищених температур і високих тисків водню. При вмісті титану більш 0,14% погіршуються пластичні і в'язкісні властивості сталі.

Рідкоземельні елементи вводяться в сталь на завершальному етапі плавки, безпосередньо перед або під час зливу металу як модифікатор для усунення мікрохімічної неоднорідності. РЗМ рафінує і дегазує рідкий метал шляхом зв'язування неметалічних включень (силікатів, сульфідів і т.д.) і розчиненого газу в легкі хімічні сполуки і частково

виводяться з ними. Засвоєні РЗМ знижують кількість і ступінь рядкового виділення карбідної фази.

Елементи, які входять до складу запропонованої сталі, формують її структуру в процесі кристалізації, наступного охолодження злитка, гарячого прокатування і термічної обробки і, знаходячись у складному взаємозв'язку, забезпечують комплекс високих її властивостей.

Виплавку дослідної сталі проводили в 80-кілограмовій індукційній печі методом сплавлення шихтових матеріалів при температурі 1590°C - 1610°C.

У табл. 1 наведені склади сталей

Таблиця 1

№ п/ч	C	Mn	Si	S	P	Al	V	Nb	РЗМ(Ce)	Ti	Fe
1	0,03	0,06	0,75	0,002	0,007	0,002	0,07	0,006	Сл	0,002	*
2	0,25	0,85	1,24	0,016	0,014	0,07	0,41	0,006	Сл	0,003	*
3	0,09	0,3	0,89	0,014	0,005	0,015	0,08	0,006	Сл	Сл	*
4	0,18	0,4	1,20	0,013	0,007	0,005	0,21	Сл	Сл	Сл	*
5	0,24	0,74	1,19	0,006	0,005	0,05	0,4	0,006	0,007	0,009	*
6	0,20	0,20	1,10	0,007	0,005	0,025	0,29	0,048	0,025	0,003	*
7	0,12	0,08	1,23	0,007	0,006	0,06	0,38	0,11	0,05	0,132	*

* - інше

Злитки металу кували, прокатували в гарячому стані на квадрат 32 x 32, різали на заготовки 14 x 14, піддавали нормалізації при 900°C, загартуванню і відпуску при різних температурах. Сталь плавлення № 1 та № 7 випробовувалась після нормалізації.

Визначення стандартних механічних властивостей

випробування на розтяг по ГОСТу 1497-73,
випробування на ударний вигин по ГОСТу

5520-79

Стійкість сталі проти корозійного розтріскування під напругою визначали на гладких зразках в ємностях у водяному насиченому H₂S розчині. Оцінювали граничну напругу, нижче якої не відбувається руйнація зразків при випробуванні під постійним навантаженням протягом 30 діб (720 годин) за методикою NACE TM-01-77. Розчин 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl + H₂S насичення (рН 3,5 - 3,8). Отримані дані наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

№ п/ч	Межа текучості, МПа	Межа міцності, МПа	Подовження, %	Звуження, %	KCV _{0°C} Дж/см ²	Стійкість проти корозійного розтріскування, год
1	323	398	29,1	67,1	122	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
2	790	940	19,5	58	46	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
3	410	512	28,5	68,3	80	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
4	657	784	24,1	63,4	62	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
5	732	862	17,5	60,8	48	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
6	758	873	22,8	63,1	82	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$
7	422	515	28,7	66,2	95	720 при $\sigma = 0,8\sigma_{0,2min}$

Результати випробувань підтверджують переваги запропонованої сталі по пластичності й ударній в'язкості при зберіганні стабільності опору водневої крихкості і сірководневого розтріскуванню.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71