



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10280 (13) A

(51)5 C 22 C 38/50

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769 XII від 23 XII 1993 рПублікується
в редакції заявника

(54) КОРОЗІЙНОСТІЙКА СТАЛЬ

1

(21) 95042149

(22) 27 04 95

(24) 25 12 96

(46) 25 12 96 Бюл. № 4

(56) Отечественные и зарубежные коррозионно-стойкие стали и сплавы для элементов аппаратуры работающих в сероводородсодержащих средах. Обзорная информация "Черная металлургия" серия МнТО, вып. 1, 1986

(72) Олександрова Наталія Павлівна

(73) Інститут проблем лиття НАН України (UA)

(57) Коррозионностойкая сталь, содержащая углерод, хром, никель, марганец, молибден, медь, кремний и железо, отличающаяся тем, что дополнительно содержит азот,

2

ниобий, цирконий, гафний, редкоземельные металлы и лантан при следующем соотношении компонентов, мас. %

углерод	0,04 - 0,08
хром	23,0 - 27,0
никель	3,5 - 5,0
марганец	3,5 - 6,0
молибден	2,5 - 3,5
медь	1,5 - 2,5
кремний	0,8 - 1,5
азот	0,15 - 0,35
ниобий	0,20 - 0,40
цирконий	0,05 - 0,15
гафний	0,10 - 0,20
редкоземельные металлы	0,005 - 0,05
лантан	0,05 - 0,3
железо	остальное.

Изобретение относится к области изготовления новых литейных аустенитных и аустенитно-ферритных коррозионностойких сталей для литых деталей аппаратуры используемой для обустройства скважин нефтяных и газовых месторождений, например корпусных деталей устьевого оборудования. Одним из определяющих факторов при подборе материала для таких деталей является коррозионная стойкость и в частности стойкость к сероводородному растрескиванию, поскольку рабочие среды содержат влагу, сероводород, углекислый газ, ионы хлора. Освоение глубинных скважин, в которых металлические детали испытывают бо-

лее высокие давления, требуют материалов с повышенным уровнем прочности. Отливки не должны иметь внутренних дефектов (газовых раковин, загоревших рыхлостей), поэтому материал должен быть технологичен при литье.

Известна легированная сталь с высоким сопротивлением против коррозионного растрескивания - японская заявка № 57-203739 (МКИ C 22 C 19/05 C 22 C 30/00) опубл. 14.12.82) содержащая (в %)

углерод	≤ 0,1
кремний	≤ 1
марганец	≤ 2
алюминий	≤ 0,5

(19) UA (11) 10280 (13) A

никель	20-60
хром	22,5-35
ниобий	}
титан	
тантал	
цирконий	
ванадий	
молибден	0,5-4
вольфрам	≤7,5
медь	≤15
кобальт	≤2
РЗМ	≤0,1
магний	≤0,10
кальций	≤0,10
железо	остальное

Предлагаемая сталь содержит в больших количествах дефицитные и дорогостоящие элементы - никель, кобальт, вольфрам и не является экономичной. Сталь не подвержена коррозионному растрескиванию при температурах до 200°C, но разработана как деформированная, предназначена для труб нефтяного сортамента и не технологична при литье.

Известна коррозионностойкая сталь - авторское свидетельство СССР № 1002399 (МКИ С 22 С 35/50, опубл. в Б.И. 1983, 9), содержащая:

углерод	0,01 - 0,015
хром	13,5 - 14,5
никель	2,5 - 3,5
марганец	1,0 - 1,6
молибден	0,02 - 0,5
титан	0,15 - 0,35
кальций	0,005-0,1
азот	0,001 - 0,015
кремний	0,1 - 0,4
железо	остальное

Сталь является экономичной и обладает высоким уровнем прочности: $\sigma_b = 800$ МПа и $\sigma_{0,2} = 700$ МПа при достаточном уровне пластичности, однако из-за довольно низкого содержания хрома, никеля и молибдена, а также отсутствия меди, она не обладает достаточным уровнем коррозионной стойкости в сероводородной среде, содержащей ионы хлора.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту к изобретению является сталь типа Уранус 50, разработанная французской фирмой "Sprintmetal" (Отечественные и зарубежные коррозионностойкие стали и сплавы для элементов аппаратуры, работающих в сероводородсодержащих средах; обзорная информация "черная металлургия", серия МнТО, вып. 1, 1986). Сталь имеет следующий химический состав:

углерод	менее 0,6
---------	-----------

кремний	0,7 - 1,0
марганец	0,03 - 0,07
хром	19 - 21
никель	7,5 - 8,5
молибден	2,5 - 3,0
медь	1,5 - 2,0
титан	0,1 - 0,2
железо	остальное

Сталь имеет довольно высокую коррозионную стойкость в сероводородсодержащих средах, (при содержании H_2S - 6%), однако значения предела текучести (410-440 МПа) и предела прочности (630-690 МПа) не позволяют использовать стали для деталей, испытывающих большие давления в скважине, например до 700 атм. Кроме того, сталь склонна к охрупчиванию после выдержки в сероводородсодержащей среде.

В основу изобретения поставленная задача создания путем легирования стали с повышенными пределами текучести, прочности стойкости против охрупчивания в среде, содержащей сероводород и ионы хлора при достаточном уровне пластичности, общей коррозионной стойкости и экономической целесообразности.

Поставленная задача решена тем, что коррозионностойкая сталь, содержащая углерод, хром, никель, марганец, молибден, медь, кремний и железо, согласно изобретению, дополнительно содержит азот, ниобий, цирконий, гафний, редкоземельные металлы и лантан при следующем соотношении компонентов, мас. %:

углерод	0,04 - 0,08
хром	23 - 27
никель	3,5 - 5
марганец	3,5 - 6
медь	1,5 - 2,5
кремний	0,8 - 1,5
азот	0,15 - 0,35
ниобий	0,20 - 0,40
цирконий	0,05 - 0,15
гафний	0,10 - 0,20
редкоземельные металлы	0,005 - 0,15
лантан	0,05 - 0,30
железо	остальное.

Описываемая сталь отличается наличием азота, ниобия, циркония, гафния, РЗМ и лантана, отсутствием титана, более высоким верхним пределом содержания углерода и кремния, более высоким содержанием хрома и марганца, более низким содержанием никеля.

Азот, образуя твердый раствор внедрения, упрочняет матрицу сплава, что приводит к значительному повышению предела текучести и прочности. Введение азота в количестве менее 0,15% мало влияет на ука-

занные характеристики, введение азота в количествах более 0,35% может привести к выделению азота в молекулярном виде, т.е. в виде газа, и к получению газовой пористости в отливках, т.к. такое содержание азота превышает его растворимость в стали данного состава. Кроме того, азот является аустенитообразующим и стабилизирующим аустенит элементом, что дает возможность снизить содержание никеля в стали и сделать ее более экономичной.

Для увеличения содержания азота сталь необходимо легировать марганцем, увеличивающим, как и хром, растворимость азота в железе. Содержание марганца менее 3,5% не обеспечивает необходимый уровень растворимости азота, а увеличение содержания Mn выше 6% вызывает ухудшение коррозионной стойкости стали в сероводородсодержащих средах.

Поскольку сталь содержит азот, нецелесообразно использовать титан как стабилизирующий углерод элемент, поскольку он обладает способностью активно образовывать нитриды и тем самым выводит азот из твердого раствора, в качестве стабилизатора углерода использован ниобий, а также в определенной мере, цирконий и гафний.

Наличие трех элементов, являющихся более активными карбидообразователями, чем хром, объясняется более высоким верхним пределом содержания углерода по сравнению с прототипом. Однако эти элементы выполняют и другие функции. При содержании ниобия ниже 0,20%, определенное количество углерода остается несвязанным, возможно образование карбидов хрома, что приводит к образованию в структуре стали зон, обедненных хромом, и возникновению межкристаллитной коррозии. При введении ниобия выше 0,40% возможно образование интерметаллидных соединений или сложных карбидов, что нежелательно т.к. способствует неоднородности структуры, и ухудшению общей коррозионной стойкости. Наличие в стали ниобия способствует увеличению вязкости зоны термического влияния при сварке и повышает стойкость к окислению. Особенно хорошие результаты по повышению стойкости к окислению достигаются при совместном легировании ниобием и цирконием. При соединении циркония менее 0,05% не наблюдается улучшения стойкости к окислению и стабилизирующего влияния циркония. При содержании циркония более 0,15% в структуре стали наблюдаются крупные карбиды, карбонитриды, интерметаллиды, что приводит к ухудшению коррозионной стойкости, пластичности и ударной вязкости стали.

Гафний вводится в сталь как с целью стабилизации углерода, так и для повышения пластичности стали. Было установлено, что сталь микролегированная гафнием и цирконием, имеет более высокие характеристики пластичности, чем сталь, микролегированная одним цирконием. При содержании гафния менее 0,1% характеристики пластичности находятся на уровне стали без гафния. Превышение содержания гафния над максимальным уровнем 0,20% вызывает тот же эффект, что и при повышении верхнего уровня ниобия и циркония образование интерметаллидов, сложных карбидов, увеличение неоднородности структуры и ухудшение коррозионной стойкости.

Микролегирование стали РЗМ оказывает положительное влияние на коррозионные свойства стали, кроме того РЗМ оказывает рафинирующее воздействие и способствует повышению жидкотекучести стали и, как следствие, улучшает заполняемость форм и технологичность стали.

Введение РЗМ менее 0,005% не оказывает рафинирующего воздействия на сталь, введение же РЗМ в количествах, превышающих 0,05%, нецелесообразно из-за образования соединений РЗМ, не успевающих всплывать в шлак и в прибыльную часть и остающихся в теле отливки.

Микролегирование стали лантаном способствует повышению стойкости против коррозионного растрескивания, поскольку лантан связывает фосфор, отрицательно влияющий на стойкость стали против коррозионного растрескивания. Введение лантана в количестве менее 0,05% не оказывает заметного рафинирующего действия, введение лантана в количествах, превышающих 0,30%, приводит к образованию больших количеств соединений лантана, не успевающих всплывать в шлак и в прибыльную часть, и загрязняющих сталь.

Для определения оптимального химического состава опытной стали и ее физико-механических свойств было выплавлено 5 вариантов стали - табл.1. Металл выплавливали в индукционной печи ЛГПЗ-37 с основной футеровкой на малоуглеродистых шихтовых материалах под слоем шлака. Азот вводили в виде азотированного феррохрома. Гафний вводился в виде лигатуры ГФН-5 (5% никеля, 1% циркония, ост. - гафний), лантан - в виде лигатуры La-Ni, содержащий 80% La. РЗМ вводили при разливке - под струю металла в ковш.

РЗМ вводились в виде мишметалла, содержащего 40-50% церия, 20-25% лантана, 15-17% неодима и 8-10% других РЗМ.

Для исследования свойств опытной стали были отлиты пробы типа "трефы", из которых изготавливались образцы для проведения механических и коррозионных испытаний. Коррозионные испытания на общую коррозию проводились в лаборатории физико-механического института АН УССР (г. Львов) в 5%-ном растворе NaCl с добавлением 0,5% уксусной кислоты при насыщении раствора сероводородом при расходе газа 2000-2550 мг/л, в течение 50 часов (МСКР-01-85). Образцы цилиндрической формы взвешивались до и после испытаний, по величине потери массы определялась скорость коррозии V_k г/м² · ч. Образцы для механических испытаний на растяжение подвергались испытаниям в состоянии литья затем – после выдержки в растворе вышеприведенного состава с насыщением H₂S с записью диаграммы растяжения. Охрупчивание в результате выдержки в сероводородной среде оценивалось по уменьшению относительного удлинения σ в % по отношению к относительному удлинению образца в исходном состоянии, без выдержки. Результаты испытаний приведены в таблице 2. В таблице приведены средние значения по 3-6 образцам. По представленным результатам испытания видно, что предлагаемая сталь имеет предел текучести на 120-285 МПа и предел прочности на 100-185 МПа более высокие, чем известная

сталь. Характеристики пластичности и ударной вязкости у предлагаемой стали ниже, чем у прототипа, но остаются на достаточном для литейной стали уровне. Самым значительным преимуществом предлагаемой стали является стойкость против охрупчивания после выдержки в сероводородной среде. Если уменьшение относительного удлинения у прототипа после выдержки достигает 8-1%, то у предлагаемой стали это уменьшение составляет всего 6-15%. Такое улучшение стойкости против охрупчивания в среде сероводорода, содержащей ионы хлора, объясняется наличием в стали азота (наряду с молибденом), который увеличивает стойкость стали против питтингообразования, уменьшает диффузию водорода в стали. Коррозионная стойкость у предлагаемой стали в сероводородсодержащей среде находится на довольно высоком уровне прототипа.

Анализ результатов испытаний показал, что оптимальным сочетанием механических и коррозионных свойств обладает сталь вариантов 2, 3, 4, для которых характерны самые высокие показатели предела прочности и предела текучести при достаточном уровне пластичности и ударной вязкости, и минимальные показатели охрупчивания – уменьшения значения относительного удлинения после выдержки в сероводородсодержащей среде.

Таблица 1

Химический состав коррозионностойких сталей

Наименование компонентов	Сталь № 1 (прототип)	Сталь № 2	Сталь № 3	Сталь № 4	Сталь № 5	Сталь № 6
Углерод	0,06	0,03	0,04	0,06	0,08	0,12
Хром	19,1	20,5	23	25	27	28,5
Никель	8,5	2,5	3,5	4,2	5	6,8
Марганец	0,41	1,8	3,5	4,8	6	7,3
Медь	1,92	0,8	1,5	2,0	2,5	3,1
Молибден	2,7	1,5	2,5	3,0	3,5	3,8
Кремний	0,95	0,5	0,8	1,2	1,5	2,2
Азот	-	0,11	0,15	0,27	0,35	0,38
Ниобий	-	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Цирконий	-	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20
Гафний	-	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
РЗМ	-	0,002	0,005	0,02	0,05	0,10
Лантан	-	0,005	0,05	0,15	0,30	0,20
Железо	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.

Таблица 2 9

Механические и коррозионные свойства сталей

№№ п/п	№№ сталей	Механические свойства					Твердость НВ	Скорость коррозии $V_{\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}}$	Уменьшение относитель- ного удлинения после вы- держки, %
		σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ %	ψ %	KCV Дж/см ²			
№ 1	Сталь 1 (прототип)	635	435	33	39	17	187	1,59	80
№ 2	Сталь 2	705	460	28	30	10	229	2,19	65
№ 3	Сталь 3	730	560	20	31	7	231	1,64	15
№ 4	Сталь 4	800	630	25,5	36	5,5	217	0,95	10
№ 5	Сталь 5	820	720	16	21	4	241	1,43	6
№ 6	Сталь 6	845	730	8	15	1,2	325	1,75	8

10280

10

Упорядник	Техред М.Моргентал	Коректор Н Милюкова
Замовлення 4005	Тираж	Підписне
Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8		
Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна 101		