

(19) C2 (11) 44290 (13) UA

(98) просп. Повітрофлотський, 34, кв.149, м. Київ, 03186

(85) 1997-07-06

(74) Крилова Надія Іванівна, (UA)

(45) [2002-02-15]

(43) null

(24) 2002-02-15

(22) 1995-12-01

(12) null

(21) 97062659

(46) 2002-02-15

(86) 1995-12-01 PCT/US95/15724

(30) 08/349,857 1994-12-06 US

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИСТА ВИСОКОМІЦНОЇ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ І ВИСОКОМІЦНА НИЗЬКОЛЕГОВАНА СТАЛЬ

(56)

(71)

(72) US КУ Джеюн US КУ Джеюн US КУ Джеюн US ЛАТОН Майкл Дж. US ЛАТОН Майкл Дж. US ЛАТОН Майкл Дж.

(73) US ЕКСКСОН РІСЕРЧ ЕНД ЕНДЖІНІРІНГ КОМПАНІ US ЕКСКСОН РІСЕРЧ ЕНД ЕНДЖІНІРІНГ КОМПАНІ US ЕКСКСОН РІСЕРЧ ЕНД ЕНДЖІНІРІНГ КОМПАНІ

Высокопрочную сталь получают путем первой прокатки стали, нагретой до температуры выше 1100°C , т.е. выше температуры рекристаллизации аустенита, второй прокатки при температуре ниже точки рекристаллизации аустенита, охлаждения водой от температуры выше точки A_{r3} - до температуры ниже 400°C , после чего следует отпуск при температуре ниже точки превращения A_{c1} .

Процес виробництва високоміцної сталі складається з таких операцій: перша прокатка сталі, нагрітої до температури вище 1100 °С, тобто вище температури рекристалізації аустеніту, друга прокатка при температурі нижче температури рекристалізації аустеніту, охолодження водою для зниження температури від температури A_{r3} до температури менше 400 °С, і подальший відпуск при температурі нижче температури фазового переходу A_{c1} .

High strength steel is produced by a first rolling of a steel composition, reheated above 1100°C , above the austenite recrystallization, a second rolling below the austenite recrystallization temperature, water cooling from above A_{r3} to less than 400°C and followed by tempering below the A_{c1} transformation point.

1. Способ изготовления листа высокопрочной низколегированной стали путем нагрева стальной заготовки, обжата заготовки для образования листа и охлаждения листа, **отличающийся тем, что** для получения листа высокопрочной низколегированной стали с пределом текучести по меньшей мере около 830 МПа (120 ksi) осуществляют а) нагрев стальной заготовки до температуры, достаточной для расплавления по существу всех карбонитридов ванадия и карбонитридов ниобия, б) обжата заготовки для образования листа за один или несколько проходов в первом температурном диапазоне, в котором происходит рекристаллизация аустенита, в) дополнительное обжата листа за один или несколько проходов во втором температурном диапазоне ниже температуры рекристаллизации аустенита, но выше точки превращения A_{13} , г) охлаждение водой дополнительно обжатого листа от температуры выше точки превращения A_{13} до температуры не выше 400° С, и согласно которому сталь содержит ниобий и ванадий в общем количестве не менее 0,1 мас. %.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** температура в операции (а) находится в пределах около 1100 - 1250° С.

3. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** обжата составляет в операции (б) около 30 -70 %, а в операции (в) - около 40 -70 %.

4. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** охлажденный в воде лист отпускают при температуре, не превышающей точки превращения A_{c1} в течение времени, достаточного для выделения ϵ -меди и карбидов или карбонитридов ванадия, ниобия и молибдена.

5. Способ по п. 4, **отличающийся тем, что** отпуск проводят в температурном диапазоне 400 -700° С.

6. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** охлаждение водой проводят со скоростью по меньшей мере около 20° С/с.

7. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** лист формуют в трубу и раздают на 1-3 %.

8. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** сталь имеет химический состав (в мас. %):

C..... 0,03 - 0,12

Si..... 0,1 - 0,50

Mn.....0,40 - 2,0

Cu.....0,50 - 2,0

Ni..... 0,50 - 2,0

Nb.....0,03 - 0,12

V..... 0,03 - 0,15

Mo.....0,20 - 0,80

Ti..... 0,005 - 0,03

Al..... 0,01 - 0,05

Pcm не более 0,35 и

Fe и случайные примеси - остальное.

9. Способ по п. 8, **отличающийся тем, что** сталь дополнительно содержит 0,3 -1,0 % хрома.

10. Способ по п.8, **отличающийся тем, что** ванадий и ниобий взяты каждый в концентрации не менее 0,04 %.

11. Высокопрочная низколегированная сталь, содержащая в основном мартенситно/бейнитную фазу, **отличающаяся тем, что** имеет предел текучести по меньшей мере около 830 МПа (120 ksi) и содержит преимущественно мартенситно-бейнитную фазу, включающую частицы ϵ -меди, карбиды, нитриды или карбонитриды ванадия, ниобия и молибдена, в которой суммарная концентрация ванадия и ниобия составляет не менее 0,1 мас. %.

12. Сталь по п. 11, **отличающаяся тем, что** имеет вид листа толщиной по меньшей мере около 10 мм.

13. Сталь по п. 11, **отличающаяся тем, что** дополнительные количества ванадия и ниобия находятся в твердом растворе.

14. Сталь по п. 13, **отличающаяся тем, что** ванадий и ниобий взяты каждый в концентрации не менее 0,04 %.

15. Сталь по п. 11, **отличающаяся тем, что** имеет химический состав (в мас. %):

C..... 0,03 - 0,12

Si..... 0,1 - 0,50

Mn.....0,40 - 2,0

Cu.....0,50 - 2,0

Ni..... 0,50 - 2,0

Nb.....0,03 - 0,12

V.....0,03 - 0,15

Mo.....0,20 - 0,80

Ti.....0,005 - 0,03

Al.....0,01 - 0,05

Pcm не более 0,35 и

Fe и случайные примеси - остальное.

16. Сталь по п. 15, **отличающаяся тем, что** она дополнительно содержит 0,3 -1,0 % хрома.

17. Сталь по п. 14, **отличающаяся тем, что** прочность её зоны термического влияния после сварки составляет по меньшей мере 95 % от прочности основного металла.

18. Сталь по п. 14, **отличающаяся тем, что** прочность её зоны термического влияния после сварки составляет по меньшей мере 98 % от прочности основного металла.

Изобретение относится к высокопрочным низколегированным сталям для трубопроводов, способным к вторичному упрочнению и имеющим в ЗТВ прочность, которая по существу равна прочности остальной части трубы, и к способу изготовления листа – заготовки для трубы.

Наиболее высокий предел текучести коммерчески доступной стали для изготовления труб для трубопроводов составляет около 550МПа (80ksi). Экспериментально получена сталь более высокой прочности, например до 690МПа (100ksi), однако до ее безопасного использования в производстве труб для трубопроводов следует решить несколько проблем. Одна из них касается использования бора как компонента стали. Хотя бор и увеличивает прочность, боросодержащие стали плохо поддаются обработке, что приводит к неравномерности качества изделий и к повышенной склонности к растрескиванию при коррозии под нагрузкой.

Другой проблемой, связанной с высокопрочными, т.е. имеющими предел текучести более 550МПа (80ksi) сталями, является разупрочнение ЗТВ после сварки. Из-за циклических изменений температуры во время сварки ЗТВ претерпевает локальное фазовое превращение или отжиг, приводящее к значительному (примерно до 15% и более) разупрочнению ЗТВ в сравнении с основным металлом.

Известен способ получения стали с высокой прочностью на разрыв, в соответствии с JP, А, 57–134514, МКИ³ С21D 8/00, С 22С 38/54 от 12.02.1981. В соответствии с известным способом заготовку, содержащую 0,02 – 0,15% С, 0,03 – 0,60 Si, 10 – 25 Mn, 0,005 – 0,060 Al, 0,01 – 0,10 Nb, ограниченное количество одного или более элементов: Ti, Ni, Cu, Mo, V, Cr, B, Ca, REM и ≤ 0,008 S и баланс F с неизбежными примесями нагревают до температуры 1180°C или ниже, при которой Nb растворится ≥ 0,01. Затем ее прокатывают с общим обжатием ≥ 50% при температуре $A_{r1} - A_{r3} + 150^\circ\text{C}$. Далее ее немедленно охлаждают до 450 – 300°C со скоростью 2 – 20°C/сек, после чего ее охлаждают воздухом. При температуре охлаждения, выходящей за верхний предел, формируются две фазовые структуры: феррит и бейнит, и эффект увеличения прочности не значителен. Ниже нижнего предела количество мартенсита возрастает, и это приводит к уменьшению эффекта отпуска.

Указанный способ позволяет получать листы стали с достаточно высокой прочностью на разрыв. Однако указанный способ получения листа стали и полученная таким способом сталь не обеспечивают достаточной прочности стального листа в ЗТВ и в ЗТВ прочность стали значительно ниже, чем ее прочность вне действия термического воздействия при сварке.

Известна листовая высокопрочная сталь, которая имеет, по сути, одинаковые физические свойства по длине листа, в соответствии с пат. США 4 572 748, МКИ⁴ С 21 D1/18, С21 D 1/62 от 15.04.1985г. Указанная высокопрочная сталь, содержит в основном мартенситно/бейнитную фазу, причем оптимальные прочность и ударную вязкость она имеет, когда ее микроструктура содержит мартенсит и нижний бейнит. Если содержание легирующих элементов либо скорость охлаждения стали слишком высоки, микроструктура после заковки становится простой мартенситной фазой и ударная вязкость понижается. Если какой-либо из указанных параметров слишком мал, тогда микроструктура будет относиться к верхнему бейниту, что приведет также к снижению ударной вязкости.

Однако известная сталь также не может обеспечить достаточной прочности стального листа в ЗТВ и в ЗТВ прочность стали значительно ниже, чем ее прочность вне действия термического воздействия при сварке.

Задачей изобретения является создание способа получения листа низколегированной высокопрочной стали для трубопроводов толщиной, по меньшей мере, 10, предпочтительно, 15 и более предпочтительно – 20 мм, параметры которого обеспечивали бы получение в готовом изделии предел текучести, по меньшей мере, около 827МПа (120ksi) и предел прочности при разрыве, по меньшей мере, около 896МПа (130ksi) и при этом обеспечивали бы постоянство качества изделия, по существу, исключая или, по меньшей мере, снижая потерю прочности в ЗТВ из-за циклических изменений температуры во время сварки, и обеспечивали бы достаточную прочность изделия при средней и низкой температуре окружающей среды.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе изготовления листа высокопрочной низколегированной стали путем нагрева стальной заготовки, обжатия заготовки для образования листа и охлаждения листа, согласно изобретению, для получения листа высокопрочной низколегированной стали с пределом текучести по меньшей мере около 830МПа (120ksi) осуществляют а) нагрев стальной заготовки до температуры, достаточной для расплавления по существу всех карбонитридов ванадия и карбонитридов ниобия, б) обжатие заготовки для образования листа за один или несколько проходов в первом температурном диапазоне, в котором происходит рекристаллизация аустенита, в) дополнительное обжатие листа за один или несколько проходов во втором температурном диапазоне ниже температуры рекристаллизации аустенита, но выше точки превращения A_{r3} , г) охлаждение водой дополнительно обжатого листа от температуры выше точки A_{r3} до температуры не выше 400°C, и согласно которому сталь содержит ниобий и ванадий в общем количестве не менее 0,1 мас. %.

Рекомендуется, чтобы температура в операции (а) находилась в пределах около 1100 – 1250°C.

Целесообразно, чтобы обжатие составляло в операции (б) около 30 – 70%, а в операции (в) – около 40 – 70%.

Предпочтительно, чтобы охлажденный в воде лист отпускали при температуре, не превышающей точки превращения A_{c1} в течение времени, достаточного для выделения ϵ – меди и карбидов или карбонитридов ванадия, ниобия и молибдена. Возможно, чтобы отпуск проводили в температурном диапазоне 400 – 700°C. Наиболее предпочтительно, чтобы охлаждение водой проводили со скоростью по меньшей мере около 20°C/с.

Предлагается формовать лист в трубу и раздавать на 1 – 3%.

Наиболее целесообразно, чтобы сталь имела химический состав (в мас. %):

С

0,03 – 0,12

Si	0,1 – 0,50
Mn	0,40 – 2,0
Cu	0,50 – 2,0
Ni	0,50 – 2,0
Nb	0,03 – 0,12
V	0,03 – 0,15
Mo	0,20 – 0,80
Ti	0,005 – 0,03
Al	0,01 – 0,05
P _{см}	Не более 0,35 и
Fe и случайные примеси	остальное

Здесь и далее P_{см} – показатель трещинообразования для низколегированной стали.

Сталь может дополнительно содержать 0,3 – 1,0% хрома.

Предлагается, чтобы ванадий и ниобий были взяты каждый в концентрации не менее 0,04%.

Задачей изобретения является, также создание удобной для производителя стали, свойства которой обеспечивают уникальную способность вторичного упрочнения в широком диапазоне параметров термообработки, например, времени и температуры. Поставленная задача решается тем, что высокопрочная низколегированная сталь, имеющая предел текучести по меньшей мере около 830МПа (120ksi), согласно изобретению, содержит преимущественно мартенситно–бейнитную фазу, включающую частицы ϵ -меди, карбиды, нитриды или карбонитриды ванадия, ниобия и молибдена, в которой суммарная концентрация ванадия и ниобия составляет не менее 0,1мас. %. Рекомендуется, чтобы сталь имела вид листа толщиной по меньшей мере около 10мм. Целесообразно, чтобы дополнительные количества ванадия и ниобия находились в твёрдом растворе.

Возможно, чтобы ванадий и ниобий были взяты каждый в концентрации не менее 0,4%. Наиболее предпочтительно, чтобы сталь имела следующий химический состав (в мас. %):

C	0,03 – 0,12
Si	0,1 – 0,50
Mn	0,40 – 2,0
Cu	0,50 – 2,0
Ni	0,50 – 2,0
Nb	0,03 – 0,12
V	0,03 – 0,15
Mo	0,20 – 0,80
Ti	0,005 – 0,03
Al	0,01 – 0,05
P _{см}	Не более 0,35 и
Fe и случайные примеси	остальное

Сталь может дополнительно содержать 0,3 – 1,0% хрома.

Прочность стали в зоне термического влияния после сварки составляет, по меньшей мере, 95% от прочности основного металла.

Прочность стали в зоне термического влияния после сварки может также составлять, по меньшей мере, 98% от прочности основного металла.

Поставленная задача согласно изобретению решена тем, что между химическим составом стали и способом ее получения достигнуто такое соответствие, которое позволяет производить такую высокопрочную сталь с номинальным минимумом предела текучести выше 690МПа (100ksi), предпочтительно выше 758МПа (110ksi) и более предпочтительно выше 827МПа (120ksi), из которой может быть изготовлена труба для трубопровода, сохраняющая после сварки прочность в ЗТВ по существу на том же уровне, что и у остальной части трубы. При этом данная сверхвысокопрочная низколегированная сталь практически не содержит бор, т.е. его концентрация < 5млн⁻¹, предпочтительно < 1млн⁻¹, а более предпочтительно – нулевая, а изготовленная из неё труба сохраняет качества заготовки и не подвержена поверхностному растрескиванию при коррозии под нагрузкой. В предпочтительном варианте сталь имеет по существу однородную микроструктуру, содержащую главным образом мелкие зёрна термообработанных мартенсита и бейнита, и может вторично упрочняться выпавшими частицами ϵ -Си и карбидов или нитридов или карбонитридов V, Nb и Mo. Эти выпавшие частицы, особенно ванадия, снижают разупрочнение ЗТВ, вероятно, из-за предотвращения удаления дислокаций в зонах нагрева до температур не выше точки A_{c1} (от которой начинается образование аустенита), или благодаря проявлению дисперсионного упрочнения в зонах нагрева до температур выше точки A_{c1}, либо вследствие того и другого. Стальной лист согласно изобретению получают изготовлением известным способом заготовки из стали, имеющей следующий химический состав (в мас. %):

C0,03 – 0,12, предпочтительно 0,05 – 0,09

Si0,10 – 0,50

Mn.....0,40 – 2,0

Cu.....0,50 – 2,0, предпочтительно 0,6 – 1,5

Ni.....0,50 – 2,0

Nb.....0,03 – 0,12, предпочтительно 0,04 – 0,08

V.....0,03 – 0,15, предпочтительно 0,04–0,08

причём сумма концентраций ниобия и ванадия не менее 0,1%,

Mo.....0,20 – 0,80, предпочтительно 0,3 – 0,6

Cr.....0,30 – 1,0, предпочтительно для H₂-атмосферы, содержащей водород
Ti.....0,005 – 0,03
Al.....0,01 – 0,05
P_{ст} не более 0,35,
Fe и случайные примеси – остальное.

Следует отметить сведение до минимума количества таких широко известных примесей, как азот, фосфор и сера, хотя некоторое количество азота, как объяснено ниже, желательно для получения замедляющих рост зерна частиц TiN. В предпочтительном варианте содержание азота находится в пределах 0,001 – 0,01%, серы – не более 0,01% и фосфора – не более 0,01%. Данный химический состав стали не содержит бор в том смысле, что бор не добавляют и его количество должно быть < 5 млн⁻¹, предпочтительно < 1 млн⁻¹.

Фиг. 1 – график зависимости предела прочности при растяжении листовой стали (ордината, ksi) от температуры термообработки (абсцисса, °C) и – схематически – дополнительный эффект твердения/упрочнения, связанный с выделением ϵ -меди и карбидов и карбонитридов молибдена, ванадия и ниобия.

Фиг. 2 – фрактографический электронный микроснимок, выполненный методом светлого поля и показывающий зернистую бейнитную микроструктуру сплава A2 в закаленном виде.

Фиг. 3 – фрактографический электронный микроснимок, выполненный методом светлого поля и показывающий пластинчатую мартенситную микроструктуру сплава A1 в закаленном виде.

Фиг. 4 – выполненный методом светлого поля фрактографический электронный микроснимок сплава A2, закаленного и отпущенного при температуре 600°C в течение 30 мин (дислокации, возникшие при закалке, по существу сохранены после отпуска, что указывает на превосходную стабильность данной микроструктуры).

Фиг. 5 – сильно увеличенное изображение выпавших частиц, полученное фрактографической электронной микрофотографией методом темного поля и показывающее комплексное, смешанное выделение компонентов в сплаве A1, который закален и отпущен при 600°C в течение 30 мин (самые крупные глобулярные частицы – это ϵ -Cu, а более мелкие частицы относятся к типу (V, Nb) (C, N); тип (Mo, V, Nb) (C, N) представлен мелкими иглами, которые находятся в некоторых дислокациях, пронизывая их).

Фиг. 6 – диаграмма микротвёрдости по Виккерсу (ордината) сварного шва и ЗТВ для сталей A1 (квадраты) и A2 (треугольники) при подаче тепла 3 кДж/мм (для сравнения штриховой линией показана типичная микротвёрдость коммерчески доступной менее прочной стали марки X100 для трубопровода).

Стальную заготовку обрабатывают: нагревом до достаточной для растворения по существу всех карбонитридов ванадия и карбонитридов ниобия температуры (предпочтительно 1100 – 1250°C); первой горячей прокаткой обжатием заготовки на 30 – 70% с образованием листа за один или несколько проходов при первом температурном режиме, при котором происходит рекристаллизация аустенита; второй горячей прокаткой с обжатием на 40 – 70% за один или несколько проходов при втором температурном режиме с несколько меньшей, чем в первом, температурой, при котором не происходит рекристаллизация аустенита, но выше точки превращения A₁₃ начала перехода аустенита в феррит при охлаждении стали; закалкой прокатанного листа охлаждением в воде от температуры не ниже точки превращения A₁₃ до температуры не выше 400°C со скоростью по меньшей мере 20°C/с, предпочтительно по меньшей мере около 30°C/с; отпуском закаленного прокатанного листа при температуре не выше точки превращения A_{c1} начала образования аустенита при нагреве стали в течение времени, достаточного для выпадения по меньшей мере одного или нескольких компонентов из ряда: ϵ -Cu, карбиды, нитриды или карбонитриды V, Nb и Mo.

Сверхвысокопрочные стали обязательно должны обладать рядом свойств, обеспечиваемых химическими элементами и термомеханической обработкой, и даже малые изменения химического состава стали могут привести к значительным изменениям характеристик готового изделия. Ниже описана роль различных легирующих элементов и предпочтительные пределы их содержания в заявленной стали.

Углерод обеспечивает матричное упрочнение любых сталей и сварных швов независимо от их микроструктуры и дисперсионное упрочнение главным образом вследствие образования частиц или кристаллов Nb(C,N), V(C,N) и Mo₂C, если они достаточно мелки и многочисленны. Кроме того, выделение Nb(C,N) во время горячей прокатки замедляет рекристаллизацию и предупреждает рост зерна, и тем самым служит средством улучшения качества зерна аустенита, обеспечивая увеличение как прочности, так и вязкости при низкой температуре. Углерод также усиливает способность принимать закалку, т.е. образовывать более твёрдую и более прочную микроструктуру при охлаждении стали. При содержании углерода < 0,03% этот упрочняющий эффект не наблюдается, а при > 0,12% сталь будет подвержена растрескиванию при сварке на холоду в полевых условиях и её вязкость, включая ЗТВ в зоне сварного шва, будет ниже.

Марганец упрочняет матрицу стали и шва и значительно улучшает способность принимать закалку. Минимум Mn, необходимый для достижения требуемой прочности – 0,4%. Подобно углероду, Mn в избытке ухудшает вязкость листа и шва и так же вызывает растрескивание при сварке на холоду в полевых условиях, поэтому его верхний предел – 2,0%. Этот предел также нужен для предотвращения сильной сегрегации по осевой линии в полученных методом непрерывной разливки трубопроводных сталях, которая способствует растрескиванию под воздействием водорода (далее – P_{ВВ}).

Кремний всегда вводят в сталь в качестве раскислителя в количестве по меньшей мере 0,1%. Он также служит эффективным упрочнителем твёрдого раствора феррита. Взятый в избытке кремний

отрицательно влияет на вязкость в ЗТВ, которая при его концентрации $> 0,5\%$ снижается до неприемлемого уровня.

Ниобий добавляют для улучшения качества зерна в микроструктуре стали после прокатки, которое повышает как прочность, так и вязкость. Выделение Nb(C,N) при горячей прокатке замедляет рекристаллизацию и препятствует росту зерна, служа средством улучшения качества зерна аустенита. Он сообщает дополнительную прочность при отпуске благодаря выпадению частиц Nb(C,N). Однако его избыток отрицательно влияет на свариваемость и вязкость в ЗТВ, поэтому верхний предел его концентрации $0,12\%$.

Титан при добавлении в небольшом количестве образует мелкие частицы TiN, которые могут способствовать улучшению мелкозернистости структуры после прокатки и действовать в качестве замедлителя роста зерна в ЗТВ стали, тем самым повышая вязкость. Ti добавляют столько, чтобы соотношение Ti/N составляло 3,4, что способствует соединению свободного азота с титаном с образованием частиц TiN. Это же соотношение также обеспечивает образование таких мелкодисперсных частиц TiN при непрерывном литье стальной заготовки, которые замедляют рост зерна аустенита при последующих повторном нагреве и горячей прокатке. Избыток Ti ухудшает вязкость стали и сварных швов из-за образования более крупных частиц Ti(C,N). Концентрация Ti $< 0,005\%$ не может обеспечить достаточную мелкозернистость, а $> 0,03\%$ вызывает ухудшение вязкости.

Медь вводят для дисперсионного упрочнения при отпуске стали после прокатки образованием её мелких частиц в матрице стали. Cu также повышает сопротивление коррозии и РВВ. Избыток Cu вызывает чрезмерное дисперсионное упрочнение и ухудшает вязкость и сообщает стали склонность к поверхностному растрескиванию при горячей прокатке, поэтому верхний предел концентрации меди – $2,0\%$.

Никель добавляют для противодействия вредному влиянию меди на поверхностное растрескивание при горячей прокатке. Он также улучшает вязкость стали и её ЗТВ. В общем, никель полезен, но при его концентрации $> 2\%$ появляется тенденция к усилению сульфидного растрескивания под нагрузкой. Поэтому его вводят до 2% .

Алюминий добавляют к этим сталям как раскислитель в количестве, по меньшей мере, $0,01\%$. Он также играет важную роль в обеспечении вязкости в ЗТВ удалением свободного азота из её крупнозернистой области, где теплота сварки частично расплавляет TiN с высвобождением азота. При повышенном ($> 0,05\%$) содержании алюминия появляется тенденция к образованию включений типа Al_2O_3 , отрицательно влияющих на вязкость стали и её ЗТВ.

Ванадий добавляют для дисперсионного упрочнения при выпадении мелких частиц VC в стали при отпуске и в её ЗТВ при охлаждении после сварки. При растворении в аустените V весьма благоприятно влияет на способность принимать закалку. Поэтому он полезен для сохранения прочности высокопрочной стали в ЗТВ. Верхний предел $0,15\%$ установлен потому, что избыток V приводит к растрескиванию при сварке на холоду в полевых условиях, а также ухудшает вязкость стали и её ЗТВ.

Молибден повышает упрочняемость стали при непосредственной закалке с образованием прочной микроструктуры матрицы и обеспечивает дисперсионное упрочнение при отпуске вследствие выпадения частиц Mo_2C и карбида NbMo. Избыток Mo способствует растрескиванию при сварке на холоду в полевых условиях и ухудшает вязкость стали и её ЗТВ, поэтому установлен верхний предел $0,8\%$.

Хром также повышает упрочняемость стали при непосредственной закалке. Он улучшает сопротивление коррозии и РВВ. В частности, он предпочтителен для предотвращения доступа водорода, ибо способствует образованию на поверхности стали оксидной пленки с высоким содержанием Cr_2O_3 . При концентрации Cr $< 0,3\%$ устойчивый слой Cr_2O_3 на стальной поверхности не образуется. Подобно молибдену, избыток Cr способствует растрескиванию при сварке на холоду в полевых условиях и ухудшает вязкость стали и её ЗТВ, поэтому верхний предел его концентрации $1,0\%$.

Проникновение и включение азота в сталь невозможно предотвратить при её выплавке. В заявленной стали его примесь полезна для формирования мелких частиц TiN, которые предотвращают рост зерна при горячей прокатке с улучшением качества прокатанной стали и её ЗТВ. Для получения необходимого количества фракции TiN нужно по меньшей мере $0,001\%$ азота. Однако его избыток отрицательно влияет на вязкость стали и её ЗТВ, поэтому максимум концентрации азота установлен на уровне $0,01\%$.

Хотя ныне и созданы высокопрочные стали с пределом текучести $> 827\text{МПа}$ (120ksi), их вязкость и свариваемость не отвечают требованиям, предъявляемым к трубам для трубопровода, из-за характерного для этих материалов относительно высокого (т.е. более указанного в этой заявке $P_{ст} 0,35$) эквивалента углерода.

Основной целью термомеханической обработки служит достижение достаточно тонкой микроструктуры отпущенного мартенсита и бейнита, которая вторично упрочняется ещё более мелкими дисперсными частицами ϵ -меди, Mo_2C , V(C,N) и Nb(C,N). Тонкие пластинки отпущенного мартенсита/бейнита придают полученному материалу высокую прочность и хорошую вязкость при низкой температуре. Таким образом, нагретые зёрна аустенита, во-первых, измельчают до размера, например не более 20мкм , во-вторых, деформируют и сплющивают так, чтобы их поперечный размер стал ещё меньшим, например не более $8 - 10\text{мкм}$, и, в-третьих, эти сплюснутые зёрна аустенита наполняют дислокациями с высокой плотностью и зонами сдвига. Это приводит к высокой плотности потенциальных узлов кристаллизации для образования переходных фаз при охлаждении стальной заготовки после горячей прокатки. Другая цель состоит в сохранении достаточного количества Cu, Mo, V и Nb по существу в твёрдом растворе после охлаждения заготовки до комнатной температуры, чтобы они при отпуске могли выделиться в виде ϵ -Cu, Mo_2C , Nb(C,N) и V(C,N). Поэтому температура повторного нагрева перед горячей прокаткой заготовки должна удовлетворять как требованию повышения

растворимости Cu, V, Nb и Mo, так и требованию предотвращения расплавления образовавшихся во время непрерывной разливки стали частиц TiN и, тем самым, предотвращения укрупнения зёрен аустенита перед горячей прокаткой. Для достижения обеих целей температура повторного нагрева стали заявленного состава перед горячей прокаткой должна быть не ниже 1100°C и не выше 1250°C, а её конкретную величину в заявленных пределах можно легко определить для любого состава стали либо экспериментально, либо расчётами на подходящей модели.

Температура, служащая границей между этими двумя температурными диапазонами, т.е. диапазоном рекристаллизации и диапазоном, в котором рекристаллизация не происходит, зависит от температуры нагрева перед прокаткой, концентраций углерода и ниобия и степени обжата, достигнутого за проходы прокатки. Для каждого состава стали эта температура может быть определена либо экспериментально, либо расчётами на модели. Наряду с приданием аустениту мелкозернистости эти параметры горячей прокатки обеспечивают увеличение плотности дислокаций в его зёрнах из-за образования деформационных зон и, тем самым, повышают плотность потенциальных узлов в деформированном аустените для кристаллизации переходных продуктов во время охлаждения после прокатки. Если же обжатие при прокатке в "рекристаллизационном" температурном режиме уменьшить, а в исключаящем рекристаллизацию температурном режиме увеличить, то аустенит не станет достаточно мелкозернистым, и это увеличение размеров зёрен аустенита понизит как прочность, так и вязкость и станет причиной увеличения склонности к коррозионному растрескиванию под нагрузкой. С другой стороны, при увеличении обжата при прокатке в "рекристаллизационном" температурном режиме и его уменьшении в исключаящем рекристаллизацию температурном режиме образование деформационных зон и субструктур дислокаций в зёрнах аустенита будет недостаточным для обеспечения достаточного измельчения переходных продуктов при охлаждении стали после прокатки. После чистовой прокатки сталь закалывают в воде, охлаждая её от температуры не ниже точки превращения A_{r3} до температуры не выше 400°C. Воздушное охлаждение неприменимо, ибо приведет к превращению аустенита в агрегатированный феррит/перлит, что снижает прочность. Кроме того, при воздушном охлаждении будет выделяться и перестаревать медь, становясь фактически бесполезной для дисперсионного упрочнения при отпуске.

При завершении охлаждения водой при температуре > 400°C упрочнение вследствие превращений при охлаждении будет недостаточным, и прочность стального листа снизится. Изготовленный горячей прокаткой и охлажденный водой стальной лист далее отпускают при температуре не выше точки превращения A_{c1} . Отпуск необходим для улучшения вязкости стали и обеспечения достаточного по существу равномерного по всей микроструктуре выделения ϵ -Cu, Mo_2C , Nb(C,N) и V(C,N) для увеличения прочности. Следовательно, вторичное упрочнение достигается совместным действием частиц ϵ -Cu, Mo_2C , V(C,N) и Nb(C,N). Максимальное упрочнение частицами ϵ -Cu и Mo_2C происходит в температурном диапазоне 450 – 550°C, а частицами (C,N)/Nb(C,N) – в температурном диапазоне 550 – 650°C. Использование частиц этих видов для вторичного упрочнения обеспечивает такую характеристику упрочнения, на которую отклонения в составе или микроструктуре матрицы оказывают минимальное влияние, чем достигается равномерное упрочнение по всему листу. Следовательно, сталь необходимо отпускать в течение по меньшей мере 10, предпочтительно по меньшей мере 20, например в течение 30 мин, при температуре в пределах 400 – 700°C, предпочтительно 500 – 650°C.

Несмотря на относительно низкое содержание углерода, полученная описанным способом сталь обладает высокой прочностью и высокой вязкостью при высокой однородности по всей толщине листа. Кроме того, наличие и дополнительное выделение во время сварки частиц V(C,N) и Nb(C,N) ослабляет тенденцию к разупрочнению ЗТВ. Более того, заметно снижена подверженность стали РВВ. Вызванный сваркой термический цикл создает ЗТВ, которая может распространяться от линии проплавления на 2 – 5мм. В этой зоне возникает температурный градиент, например от около 700°C до около 1400°C, который распространяется на объёмы, где – от более низкой к более высокой температуре – происходят: разупрочнение из-за высокотемпературного отпуска и разупрочнение из-за аустенизации и медленного охлаждения. В первом таком объёме имеющиеся ванадий и ниобий и их карбиды или нитриды предотвращают или существенно снижают разупрочнение путем сохранения высокой плотности дислокаций и субструктур; во втором таком объёме образуются дополнительные частицы карбонитрида ванадия и ниобия, которые сводят разупрочнение до минимума. Эффект дисперсной структуры таков, что при вызванных сваркой циклических изменениях температуры в ЗТВ сохраняется по существу такая же прочность, как и у остальной, основной стали трубы для трубопровода. Снижение прочности в этой зоне составляет менее 10, предпочтительно менее 5, а более предпочтительно менее, чем примерно 2%, от прочности основной стали. Иначе, прочность в ЗТВ после сварки составляет по меньшей мере около 90, предпочтительно около 95 и более предпочтительно – около 98% от прочности основного металла. Прочность в ЗТВ сохраняется прежде всего вследствие суммарной концентрации ванадия и ниобия более 0,1% и – в предпочтительном варианте – из-за присутствия каждого из них в количестве более 0,4%. Трубу изготавливают из листа известным методом U–O–E, согласно которому лист изгибают U– и затем O–образную и O–образную заготовку раздают на 1 – 3%. Формование и раздача с сопутствующими эффектами механического упрочнения обеспечивают максимальную прочность трубы для трубопровода. Следующие примеры служат для иллюстрации описанного выше изобретения.

Примеры осуществления изобретения

500–фунтовая (226,8кг) порцию каждого сплава с приведенным ниже химическим составом и прочностью получили методом вакуумно–индукционной плавки, разлили в заготовки и оттянули в плиты толщиной 100мм, а затем для придания соответствующих характеристик подвергли горячей прокатке, как описано ниже. В Таблице 1 приведен химический состав (в мас. %) сплавов A1 и A2.

Таблица 1
Сплавы

	A1	A2
C	0,089	0,056
Mn	1,91	1,26
P	0,006	0,006
S	0,004	0,004
Si	0,13	0,11
Mo	0,42	0,40
Cr	0,31	0,29
Cu	0,83	0,63
Ni	1,05	1,04
Nb	0,068	0,064
V	0,062	0,061
Ti	0,024	0,020
Al	0,018	0,019
N (млн ⁻¹)	34	34
Pcm	0,30	0,22

Для получения требуемой микроструктуры отлитые заготовки перед прокаткой должны быть соответственно повторно нагреты. Повторный нагрев служит для существенного растворения в аустените карбидов и карбонитридов Mo, Nb и V с тем, чтобы эти элементы при дальнейшей обработке стали могли повторно выделиться в более подходящем виде, т.е. в виде мелких частиц, выкристаллизовавшихся в аустените перед закалкой, а также при отпуске и сварке продуктов превращения аустенита. Согласно изобретению повторный нагрев проводят в течение 2 часов при температурах 1100 – 1250°C, а более конкретно 1240°C для сплава A1 и 1160°C для сплава A2 для каждого. Структура сплава и термомеханическая обработка приведены в соответствии, обеспечивающее следующее распределение таких сильных источников карбонитридов, как Nb и V: а) около трети их выделяется в аустените перед закалкой; б) около трети их выделяется в продуктах превращения аустенита при отпуске после закалки; в) около трети их остается в твёрдом растворе, чтобы выделиться в ЗТВ для устранения обычного понижения твёрдости, наблюдаемого в сталях с пределом текучести выше 550МПа (80ksi). В таблице 2 показан термомеханической режим прокатки квадратного листа с исходной толщиной 100 мм для сплава A1. Режим прокатки для сплава A2 был таким же, за исключением температуры нагрева, которая составляла 1160°C.

Таблица 2

Температура нагрева: 1240°C		
Проход	Толщина после прохода	Температура, °C
0	100	1240
1	85	1104
2	70	1082
3	57	1060
Задержка (переворот листа на ребро)		
4	47	899
5	38	877
6	32	852
7	25	827
8	20	799

Охлаждение водой до комнатной температуры.

Ввиду небольших размеров образца возможно его охлаждение со всех сторон.

Сталь подвергли закалке со скоростью охлаждения 30°C/с от температуры завершающего прохода прокатки до комнатной температуры. Эта скорость обеспечила требуемую после закалки микроструктуру, состоящую преимущественно из бейнита и/или мартенсита, или более предпочтительно – 100% пластинчатого мартенсита.

Обычно при старении сталь разупрочняется и теряет твёрдость и прочность, приобретенные при закалке; уровень такого понижения прочности зависит от конкретного состава стали. В заявленных сталях это естественное понижение прочности–твёрдости по существу исключено или значительно снижено благодаря комбинированному мелкодисперсному выделению ϵ -Cu, VC, NbC и Mo₂C. Отпуск проводили при различных температурах от 400 до 700°C в течение 30 мин, после чего следовало охлаждение водой или воздухом, предпочтительно водой, до комнатной температуры. Структура множественного вторичного упрочнения, происшедшего благодаря частицам выделенных компонентов и повлившая на прочность стали, для сплава A1 схематически показана на фиг. 1.

После закалки эта сталь имеет высокую твёрдость и прочность, которые, однако, будут легко утрачены при отсутствии компонентов, способствующих вторичному упрочнению в температурном диапазоне старения 400–700°C, как схематически показано непрерывно опускающейся штриховой линией. Сплошной линией показаны достигнутые характеристики заявленной стали. Прочность этой стали при разрыве практически не ухудшается при старении в широком диапазоне температур 400 – 650°C. Упрочнение происходит вследствие выделения частиц ϵ -Cu, Mo₂C, VC, NbC, которое происходит и достигает пика при разных режимах в указанном широком диапазоне температур старения и обеспечивает кумулятивную прочность, которая компенсирует снижение прочности, обычно

происходящее при старении не имеющих сильных источников карбидов углеродистых и низколегированных мартенситных сталей. Сплав А2 с более низким содержанием углерода и Рст характеризуется такими же процессами вторичного упрочнения, что и сплав А1, однако уровень прочности у него был ниже, чем у сплава А1 при любых режимах обработки.

На фигурах 2 и 3 приведены примеры микроструктуры после закалки, где видна преимущественно зернистая бейнитная и мартенситная микроструктура соответствующего сплава. Повышенная закаливаемость сплава А1 из-за повышенного содержания легирующих элементов подтверждена его пластинчатой мартенситной структурой, а сплав А2 характеризуется преимущественно зернистым бейнитом. Следует отметить, что даже после отпуска при 600°С оба сплава продемонстрировали отличную стабильность микроструктуры с незначительным восстановлением в субструктуре дислокаций и небольшим ростом ячеек/пластинок/зерна. При отпуске в интервале температур 500 – 650°С выделение способствующих вторичному упрочнению компонентов наблюдалось прежде всего в виде кристаллов ϵ -Сu, а также глобулярных и игольчатых частиц типа Mo_2C и $(Nb,V)C$. Выпавшие частицы имели размеры от 10 до 150 ангстрем. Очень сильное увеличение при трансмиссионной электронной микрофотографии, сделанное выборочно для выделения частиц методом темного поля, показано на фиг. 5. В таблицу 3 сведены данные о прочности при разрыве и вязкости при низких температурах окружающей среды. Ясно, что прочность при разрыве сплава А1 превышает требуемый согласно изобретению минимум, а сплав А2 отвечает этому требованию.

Согласно техническим условиям Е 23 Американского общества по испытанию материалов (ASTM) на вырезанных вдоль и поперёк листа образцах с V-образным надрезом по Шарпи при комнатной температуре и при -40°С были проведены испытания на ударную вязкость. При всех параметрах отпуска сплав А2 имел более высокую ударную вязкость, значительно превышающую 200Дж при -40°С.

Сплав А1 при его сверхвысокой прочности также продемонстрировал отличную ударную вязкость (более 100Дж при -40°С), а предпочтительная вязкость стали не менее 120Дж при -40°С. На фиг. 6 графически показаны данные по микротвердости, полученные на лабораторном сварном шве для заявленных сталей в сравнении с соответствующими характеристиками коммерчески доступной менее прочной стали для трубопроводов Х100. Лабораторную сварку проводили с подачей тепла 3 кДж/мм. Показаны также кривые твёрдости в ЗТВ сварки. Сталь согласно изобретению демонстрирует высокое сопротивление разупрочнению ЗТВ – менее 2% в сравнении с твёрдостью основного металла. Для сравнения можно отметить, что у известной стали Х100, которая имеет значительно меньшую прочность и твёрдость основного металла, чем сталь А1, наблюдается значительное (около 15%) разупрочнение в ЗТВ. Это ещё более впечатляет, если учесть хорошо известный факт, что поддерживать прочность в ЗТВ на уровне основного металла тем труднее, чем выше прочность основного металла. Высокая прочность в ЗТВ заявленной стали достигается, когда подача тепла при сварке находится в пределах 1 – 5 кДж/мм.

Таблица 3

ХАРАКТЕРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сталь	Режим	Прочность при растяжении*			Ударная вязкость**	
		ПТ, МПа(ksi)	ППР, МПа(ksi)	Удл., %	VE ₂₀ , Дж (фут/фунт)	VE ₄₀ , Дж (фут/фунт)
А1	После закалки	904(130)	1205(173)	13	136(100)	108(80)
	Отпуск 550°С в теч. 30 мин.	1058(152)	1090(156)	15	123(91)	100(74)
	Отпуск 650°С в теч. 30 мин.	1030(148)	1038(149)	17	157(116)	118(87)
А2	После закалки	904(130)	1205(173)	13	136(100)	108(80)
	Отпуск 550°С в теч. 30 мин.	1058(152)	1090(156)	15	123(91)	100(74)
	Отпуск 650°С в теч. 30 мин.	1030(148)	1038(149)	17	157(116)	118(87)

*Поперечное направление, круглые образцы (ASTM, E8):

ПТ – предел текучести, остаточная деформация 0,2%;

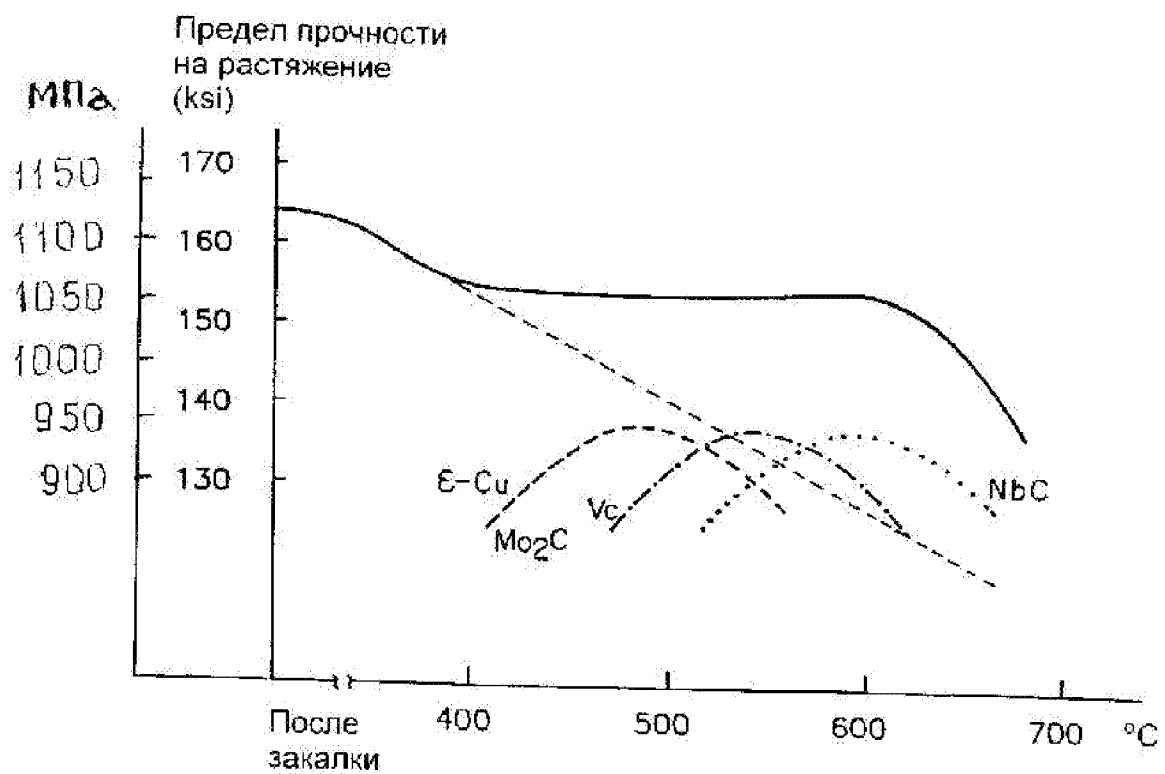
ППР – предел прочности при разрыве;

Удл – удлинение относительно расчетной длины образца 25,4мм.

**Поперечный образец:

vE 420 0 – V-образный надрез, удар при 20 5o 0C;

vE 4-40 0 – V-образный надрез, удар при -40 5o 0C.



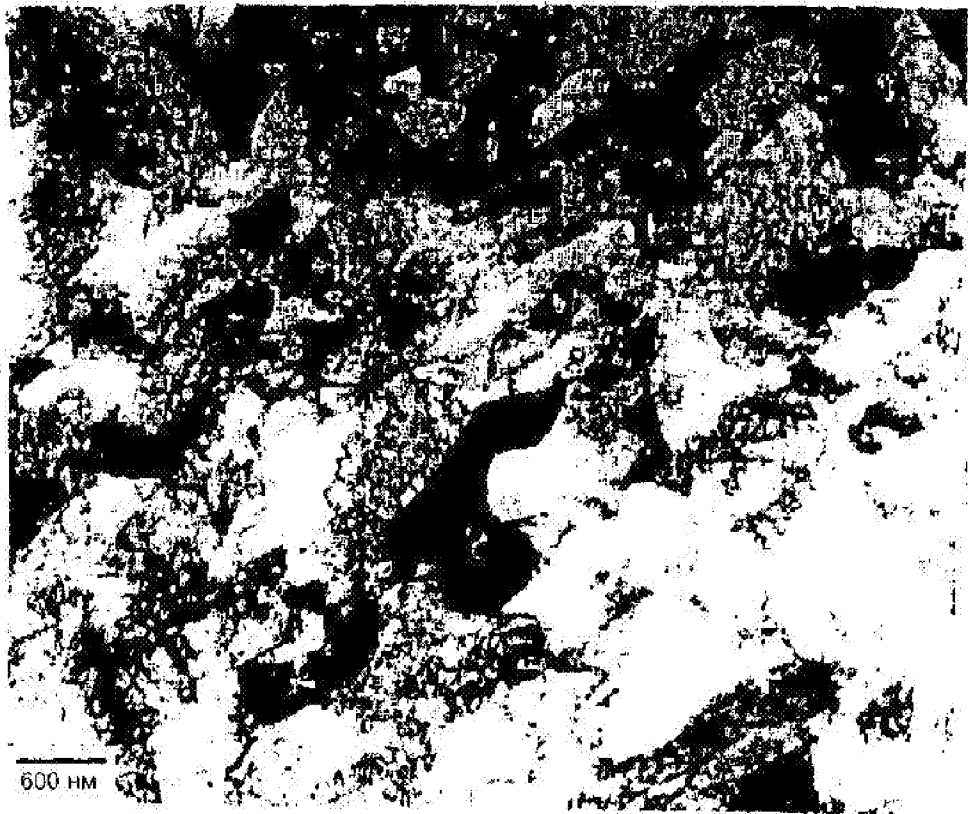
Фиг. 1



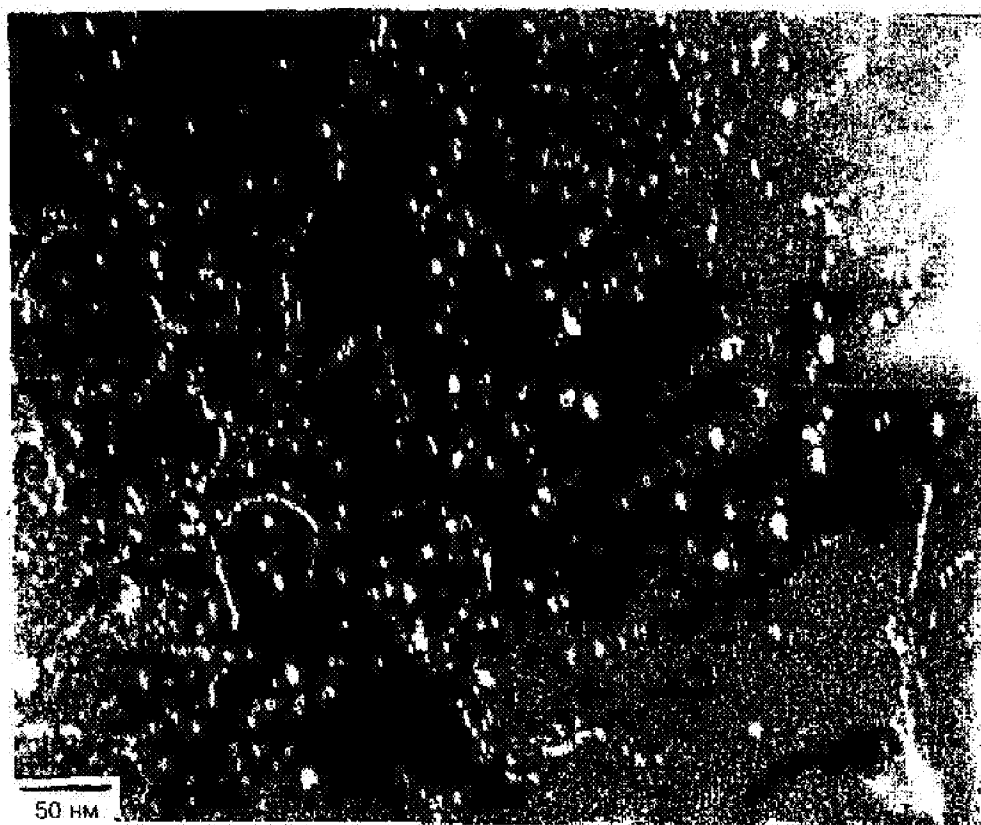
Фиг. 2



ФИГ. 3

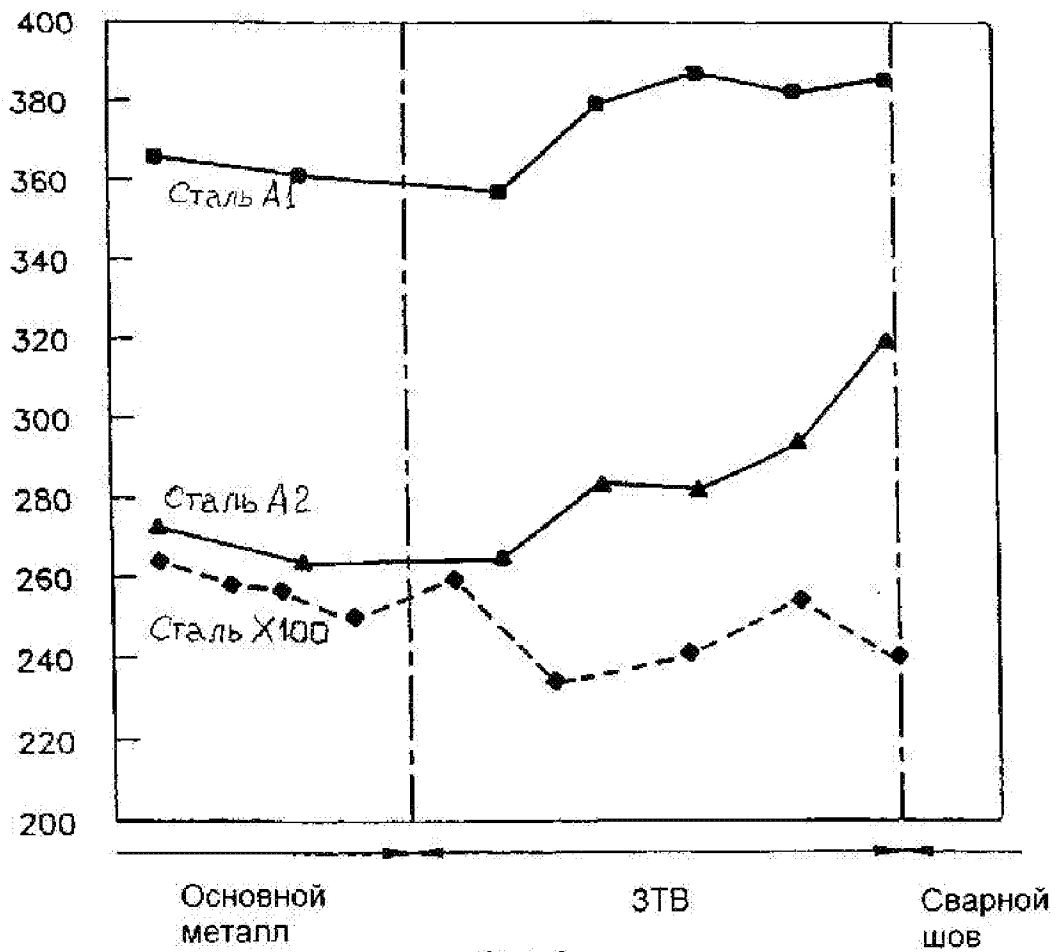


ФИГ. 4



Фиг. 5

Микротвердость
(по Виккерсу)



Фиг. 6