

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

На правах рукописи

ГРУЗКОВ ИГОРЬ ВИКТОРОВИЧ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЙНИТНЫХ СТРУКТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРУБ
НЕФТЯНОГО СОРТАМЕНТА**

Специальность 2.6.17 - Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор
Выбойщик Михаил Александрович

Тольятти – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1.....	9
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Повышение эксплуатационных свойств трубных сталей.....	9
1.1.1 Морфология бейнитов	10
1.1.2 Механические свойства бейнитов.....	16
1.2 Коррозионное разрушение сталей в нефтепромысловых средах.....	18
1.2.1 Виды коррозионного разрушения	19
1.2.2 Углекислотная коррозия.....	21
1.2.2.1 Влияние состава нефтепромысловых сред и условий эксплуатации	25
1.2.2.2 Влияние химического и фазового составов и структуры стали	30
1.3 Эволюция структуры и изменение свойств бейнитов с ростом температуры отпуска.....	34
Выводы по главе 1	38
ГЛАВА 2.....	39
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ	39
2.1. Объекты исследований	39
2.2. Методы исследований	40
2.2.1 Химический анализ.....	40
2.2.2 Термическая обработка	40
2.2.3 Дилатометрические исследования	41
2.2.4 Испытания на прокаливаемость	42
2.2.5 Металлографический анализ сталей	42
2.2.6 Рентгеноструктурный анализ.....	43
2.2.7 Механические свойства.....	44
2.2.7.1 Испытания на растяжение.....	44
2.2.7.2 Измерение ударной вязкости.....	44
2.2.7.3 Измерение твердости	45
2.2.7.4 Измерение микротвердости.....	45
2.2.8 Метод внутреннего трения.....	45

2.2.9 Коррозионные испытания	46
2.2.9.1 Углекислотная коррозия [126]	46
2.2.9.2 Испытание металла на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) по стандарту NACE TM0177 (метод А)	48
2.2.9.3 Оценка критического коэффициента интенсивности напряжений в вершине коррозионной трещины $K_{I_{SSC}}$ по стандарту NACE TM0177 (метод Д)	51
2.2.9.4 Коррозионные испытания по стандарту NACE TM0284 на стойкость металла труб к водородному растрескиванию (ВР)	53
2.2.10 Промысловые испытания труб	55
Выводы по главе 2	57
ГЛАВА 3	58
КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В АГРЕССИВНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ [130, 131]	58
3.1 Промысловые испытания	58
3.1.1 Входной контроль	60
3.2 Результаты исследований труб после промысловых испытаний	63
Выводы по главе 3	77
ГЛАВА 4	78
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БЕСКАРБИДНОГО РЕЕЧНОГО БЕЙНИТА С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА [139]	78
4.1 Формирование структуры и свойств низкоуглеродистого бейнита в стали 08ХФА	78
4.1.1 Структурное состояние после закалки в воду	81
4.1.2 Изменение структурного состояния с ростом температуры отпуска	83
Выводы по главе 4	92
ГЛАВА 5	93
ОСВОЕНИЕ БЕЙНИТНЫХ СТРУКТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРУБ НЕФТЯНОГО СОРТАМЕНТА [145, 146]	93
5.1 Повышение прочности и коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб	93
5.1.1 Влияние температуры отпуска на изменение структуры и свойств речного бескарбидного бейнита	94
5.1.1.1 Сформировавшиеся структуры после закалки в воду	97

5.1.1.2 Изменение структурного состояние и свойств с ростом температуры отпуска.....	99
5.2 Производство обсадных труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей.....	109
5.2.1 Результаты исследований.....	109
Выводы по главе 5.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Добываемые нефтепромысловые среды содержат агрессивные составляющие (сероводород, хлориды, углекислый газ, коррозионно-активный биоценоз бактерий, воду и др.), что вызывает коррозионно-механическое разрушение, определяющее работоспособность добывающего и транспортирующего оборудования. Коррозионная активность нефтепромысловых сред постоянно возрастает, что обусловлено истощением существующих и разработкой новых более глубоких месторождений с повышенной концентрацией углекислого газа, а также использованием интенсивных методов добычи, включающих закачку воды и жидкого углекислого газа в пласты для повышения нефтедобычи. Количество отказов промысловых нефтепроводов в десятки раз превышает допустимые нормы природопользования. Требуются качественно новые решения по разработке и производству сталей с высокой работоспособностью в нефтепромысловых средах.

Основной вклад в изучение коррозионного разрушения стальных деталей в нефтепромысловых средах внесли Л.Р. Ботвина, М.А. Выбойщик, П.В. Гельд, А. Дугстад, А. Икеде, А.В. Иоффе, Т.В. Тетюева, Г.В. Карпенко, Ж. Кроле, А.Н. Маркин, С. Нешич, И. Робертсон, Л. Саакян, О.И. Стеклов, А.В. Шрейдер, Л.И. Эфрон, У. Эванс и другие отечественные и зарубежные ученые. Ими определены главные факторы противодействия коррозионно-механическому разрушению, что определило направление проводимых работ.

Переход производства нефтегазопроводных труб на стали с бейнитной закаливаемостью обеспечило значительное повышение прочности, ударной вязкости и сопротивления хрупкому разрушению. В то же время, представления о сопротивлении бейнитных структур коррозионному разрушению практически отсутствуют. Требуются научные исследования и прикладные решения для разработки трубных сталей, обладающих более высокими механическими свойствами и стойкостью к коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах.

Объект исследования. Стали 09Г2С, 13ХФА, 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ и трубы, изготовленные из этих сталей.

Предмет исследования. Связи структурного состояния и состава бейнитных сталей с механическими и коррозионными свойствами сталей.

Цель работы. Повышение работоспособности труб нефтяного сортамента на основе использования бейнитных структур.

Для реализации указанной цели поставлены и решены следующие задачи:

Задачи исследования:

1. Провести длительные опытно-промышленные испытания (ОПИ) нефтегазопроводных труб из наиболее распространенных марок сталей и на их основе установить основной механизм коррозионного разрушения и сформировать основные направления повышения работоспособности трубных сталей.

2. Исследовать изменение механических и коррозионных свойств бейнитных сталей в процессе отпуска.

3. Определить основные направления повышения механических и коррозионных свойств.

4. Разработать режимы термической обработки низкоуглеродистых, низколегированных сталей, позволяющих получить сочетание высоких прочностных и коррозионных свойств.

5. Разработать технологию получения обсадных труб из низкоуглеродистых сталей с бейнитной закаливаемостью.

На защиту выносятся:

1. Особенности развития коррозионного разрушения низкоуглеродистых сталей в нефтепромысловых средах с высоким содержанием CO_2 и ионов хлора.

2. Результаты сравнительного анализа коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб из сталей 08ХМФА, 13ХФА и 09Г2С при эксплуатации в агрессивных средах.

3. Последовательность эволюции структуры, изменение механических свойств и коррозионной стойкости низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска.

4. Структурное состояние, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах, низкоуглеродистых сталей с бейнитной закаливаемостью и режимы термической обработки, формирующие такое структурное состояние в сталях 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ.

5. Химический состав и режим термической обработки, обеспечивающие получение из низкоуглеродистых сталей обсадных труб группы прочности К55 с повышенной коррозионной стойкостью.

Научная новизна:

1. Показано, что скопления ионов хлора на границе раздела продуктов коррозии с металлом инициируют развитие интенсивного локального коррозионного разрушения нефтепромысловых труб.

2. Отмечено, что коррозионные повреждения при локальной углекислотной коррозии имеют сложную конфигурацию, состоящую из многочисленных каналов, названную «червоточной» коррозией.

3. Представлена последовательность эволюции структуры и изменения свойств речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска.

4. Установлено, что, нагрев 200°С приводит к распаду тонких пластин остаточного аустенита в речных бейнитных структурах.

5. Показано, что отпуск низколегированных сталей со структурой бескарбидного бейнита практически не влияет на их стойкость к углекислотной коррозии.

Практическая значимость работы:

1. Предложенная технология (закалка + средний отпуск) по сравнению с используемой технологией (двукратная или однократная закалка + высокий отпуск) позволяет значительно уменьшить затраты и без снижения коррозионной

стойкости существенно повысить прочностные свойства труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей.

2. Для сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ разработаны режимы термической обработки, обеспечивающие получение нефтегазопроводных труб группы прочности К60 и повышенной коррозионной стойкости.

3. Показано, что сочетание высоких прочностных и пластических свойств ($\sigma_b - \sigma_T \geq 103$ МПа, требования К55 по АРІ 5СТ) можно получить при определённом соотношении бейнитной и ферритной составляющей стали.

4. Предложены режимы термической обработки (сталь 05ХГБ – закалка в воду с температуры фазового превращения Ас3, сталь 08ХМФА – закалка с температур середины МКИ и последующий отпуск), обеспечивающие получение обсадных труб группы прочности К55 с высокой стойкостью к коррозионному разрушению.

Апробация работы. Рассмотрение и обсуждение результатов работы было проведено на следующих семинарах и конференциях: Международная конференция «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» (Самара 2019, 2021, 2022 гг.), Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2019, 2021), Научно-технический семинар «Добыча и транспорт нефти и газа. Новые технологии и решения» (Уфа, 2022), XII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2022г.), XI Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2023 (Москва, 2023 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 4 работы в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Повышение эксплуатационных свойств трубных сталей

За последнее время общей тенденцией развития машиностроения, в частности трубного производства и автомобилестроения, является значительное увеличение использования бейнитных, ферритно-бейнитных и ферритно-бейнитно-мартенситных сталей. Бейнитные структуры по сравнению с другими видами структур (феррит, перлит, феррито-перлит, сорбит и мартенсит) имеют более высокие значения прочности и пластичности. Производство нефтегазопроводных труб постепенно переходит на стали с бейнитной закаливаемостью. Очевидно, что бейниты со временем станут основной структурной составляющей трубных сталей. Соответственно, изучению связи строения бейнита с механическими свойствами и сопротивлению коррозионному разрушению необходимо уделить больше внимания.

Бейнит считается наиболее сложной микроструктурой стали, поскольку формируется диффузионным (перлитным) и сдвиговым (мартенситным) механизмами превращений аустенита. Он характеризуется многообразием строения матричной фазы и разнообразием вида, количества и расположения второй фазы. Матричная фаза - это пересыщенный углеродом феррит, который может иметь форму от полигональных зерен до игл. Вторая фаза может быть представлена следующими фазами и структурными составляющими: перлит, остаточный (непревращённый) аустенит, мартенсит, смесь: аустенит + мартенсит, цементит, ϵ -карбид и карбиды легирующих элементов. Вид, количество и строение второй фазы зависит от состава стали, скорости охлаждения, структурного состояния аустенита перед превращением. В сталях бейнитное превращение происходит в интервале температур 400 – 500°С. При этих температурах рекристаллизации не происходит и диффузионное перемещение

атомов железа незначительно. В тоже время, при температурах выше 200°C интенсивно происходит диффузия углерода, обеспечивающая миграцию углерода на границе фазового превращения $\gamma - \alpha$ и образование карбидов в аустените и феррите. Это приводит к многообразию и разному сочетанию структур сдвигового и диффузионного превращения [1].

1.1.1 Морфология бейнитов

Переход машиностроения на бейнитные структуры с более высоким комплексом механических свойств потребовал значительных исследований по формированию структуры и свойств бейнитов, что отразилось в громадном количестве публикаций по этому вопросу. Первые исследования проведены Р.И. Энтиным [2]. Наиболее значимые специальные монографии и обзоры представлены в работах [2-9]. Отдельные ключевые вопросы структурообразования и классификации бейнитов рассмотрены в исследованиях зарубежных [10-20] и отечественных [21-31] учёных.

Современные методы исследований сложных бейнитных структур позволили выявить множество новых структурных типов бейнитов. Это обусловило появление большого количества систем классификации, основанных на систематизации структурных состояний бейнитов или только матричной структурной составляющей бейнитов – феррита [10,21]. Согласно разработкам Японского комитета по бейнитным превращениям [10] предлагается следующая классификация структур и обозначений структурных составляющих:

— матричная фаза (разный по строению и пересыщению углерода феррит): видманштеттов феррит, бейнитный феррит, квазиполигональный и полигональный феррит;

— вторичные фазы: остаточный (непревращённый) аустенит, мартенсит, отпущенный мартенсит, цементит на границе реек, цементит в объёме реек, дегенеративный (недоформированный) перлит, перлит, цементитный участок.

Фундаментальное исследование бейнитных структур, образующихся в сталях разного химического состава, проведено в работе [4], на основе которого создана наиболее полная система классификации бейнитных структур (таблица 1.1). В последнее время нефтегазопроводные трубы изготавливают из низкоуглеродистых низколегированных сталей, при закалке которых формируются структуры дегенеративного (недоразвитого) верхнего и нижнего бейнитов. В таблице 1.1 они выделены как В1, В2 и В3.

Термин «дегенеративный, вырожденный» бейнит (В1) возник при описании замены в верхнем бейните привычных выделений цементита по границам ферритных реек (пластин, игл) на аустенит или МА – фазу. Наличие прослоек аустенита между рейками повышает пластичность и является желательной структурой. В русской литературе понятия “вырожденный и дегенеративный” обозначают ухудшение признаков, что не соответствует свойствам данного структурного состояния, поэтому нами используется термин «реечный бескарбидный бейнит», более принятый в отечественной литературе. Частицы аустенита, присутствующие в бейните, также более точно называть «непревращенный аустенит».

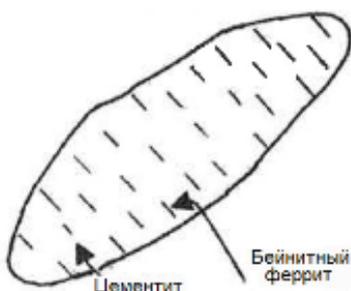
Структуры В1, В2 и В3, получаемые при изотермической выдержке и непрерывном охлаждении низкоуглеродистых легированных сталей, были впервые выделены, как основные виды бейнитных структур, и описаны в классификации И. Омори [20]:

- бейнит (В1) состоит из реек (игл) бейнитного феррита, на границах которого имеются тонкие прослойки аустенита остаточного;
- бейнит (В2) соответствует, по ранее принятой классификации, верхнему бейниту с чередованием цементита и реек феррита;
- бейнит (В3) соответствует, по ранее принятой классификации, нижнему бейниту, в котором выделение цементита происходит внутри реек феррита.

Кинетика образования бейнитных структур В1, В2 и В3 с увеличением скорости охлаждения представлена в следующем виде [20]. При повышенных температурах превращения формируется бейнит и пересыщенный углеродом

аустенит остается непревращенным или частично превращается в мартенсит (В1). При более низких температурах образования бейнитного феррита из него диффузионным путем выделяется углерод, образуя на границе реек (пластин) цементитные частицы (В2). При дальнейшем понижении температуры превращения углерод не успевает диффундировать в пространство между рейками бейнитного феррита и выделяется внутри реек, вдоль наименее упакованных атомных плоскостей (В3).

Таблица 1.1 - Система классификации бейнитных структур [4,9]

Название	Другое название	Морфология	Ключ к описанию бейнита
Гранулярный бейнит (GB)	Бескарбидный бейнит	Пересыщенный углеродом феррит с нерегулярными границами и МА-составляющими (в качестве выделений второй фазы могут присутствовать также бейнит или перлит)	Мартенсит/МА-фаза Бейнитный феррит 
Верхний бейнит (UB)	Бейнит в низкоуглеродистых сталях, V_2	Вытянутые частицы бейнитного феррита в форме реек и выделившийся по границам реек цементит	 Цементит Бейнитный феррит
Дегенеративный (недоразвитый) верхний бейнит (DUB)	Бейнит в низкоуглеродистых сталях, V_1	Вытянутые частицы бейнитного феррита в форме реек и выделившиеся по границам реек МА-составляющие (в качестве второй фазы могут выступать перлит или аустенит)	 Бейнитный феррит Аустенит (А)/ Мартенсит (М) (МА-фаза)
Нижний бейнит реечного типа (LLB)	Бейнит в низкоуглеродистых сталях, V_3	Вытянутые частицы бейнитного феррита в форме реек с выделившимся внутри них под углом $55-60^\circ$ цементитом	 Цементит Бейнитный феррит
Нижний бейнит пластинчатого типа (LPB)		«Перистые» частицы феррита в форме пластин с выделившимся внутри цементитом	 Цементит Бейнитный феррит
Пластинчатый мартенсит отпуска (LM)		«Отпущенный» мартенсит, имеющий пластинчатую форму с выделениями цементита	 Цементит

Вид и места образования выделений (аустенита, мартенсита, МА – фазы, цементита) в реечном (пластинчатом) бейните можно описать в рамках существующих представлений о диффузии углерода из α в γ - фазу железа и движении границы раздела между этими фазами. В первой стадии процесса происходит сдвиговая деформация и образование рейки бейнитного феррита, за которой следует вторая стадия – выделение цементита или другой фазы. Чем больше скорость охлаждения и меньше диффузионная подвижность углерода, тем меньше углерода успевает мигрировать в аустенит. В феррите остается повышенная концентрация углерода, которая определяет остаточные напряжения и структурные особенности бейнитного феррита.

Происходящие процессы формирования второй фазы в первом приближении можно описать в виде суперпозиции двух диффузионных потоков, как это сделано в работе [9]. Это массоперенос углерода при движении межфазной границы ($J_{\alpha \rightarrow \gamma} = (C_{\gamma}^{int} - C_{\alpha}^{int}) V$), и поток углерода от границы в объем в аустенитной фазе ($J_d = -D_c(\partial C_{\gamma} / \partial x)$). Суммарный диффузионный перенос можно представить, как разность этих двух потоков:

$$\Delta J = (C_{\gamma}^{int} - C_{\alpha}^{int})V - D_c(\partial C_{\gamma} / \partial x) . \quad (1.1)$$

где C_{γ}^{int} и C_{α}^{int} – концентрация углерода в аустените и феррите вблизи границы раздела, V – скорость движения межфазных границ, D_c – коэффициент диффузии углерода в аустените, C_{γ} - концентрация углерода в аустените.

Возможность получения в бейните (B1) в качестве второй фазы непревращенного аустенита, или МА – фазы наглядно демонстрирует схема формирования профиля концентрации углерода на границе раздела α - γ при разных скоростях движения границы (рисунок 1.1). При высокой скорости миграции границы углерод, вытесненный из бейнитного феррита, не успевает мигрировать в объем аустенита. Вблизи границы создается область аустенита, пересыщенная углеродом, что определяет его стабилизацию. Именно это способствует образованию непревращенного (остаточного) аустенита. При более низких температурах превращения, т.е. при меньших скоростях миграции границы, углерод не создает резкого пересыщения пограничного слоя аустенита

(рисунок 1.1б) и происходит образование частиц цементита между рейками бейнитного феррита.

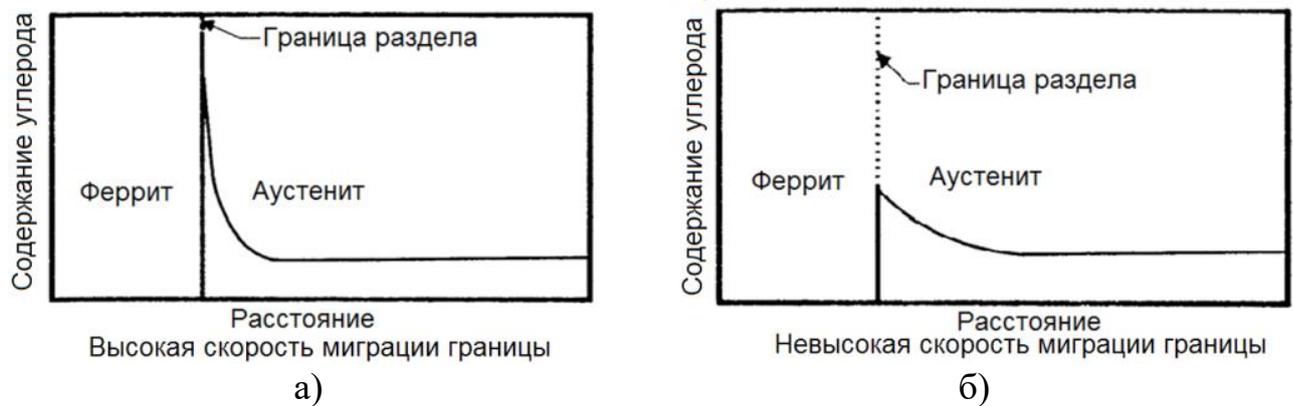


Рисунок 1.1 – Распределение углерода на границе феррита и аустенита в зависимости от скорости охлаждения: а) быстрое охлаждение и высокая скорость миграции границы; б) медленное охлаждение и низкая скорость миграции границы [9].

Классификация, включающая наиболее полный перечень структур, образующихся при распаде низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей, приведена в работе [22] (рисунок 1.2), в которой используется идея Р.И. Энтина о начальном разделении переохлажденного аустенита на две составляющие – с низким и высоким содержанием углерода. Для каждого состояния показана последовательность изменения структуры продуктов распада аустенита с увеличением скорости охлаждения (рисунок 1.2).

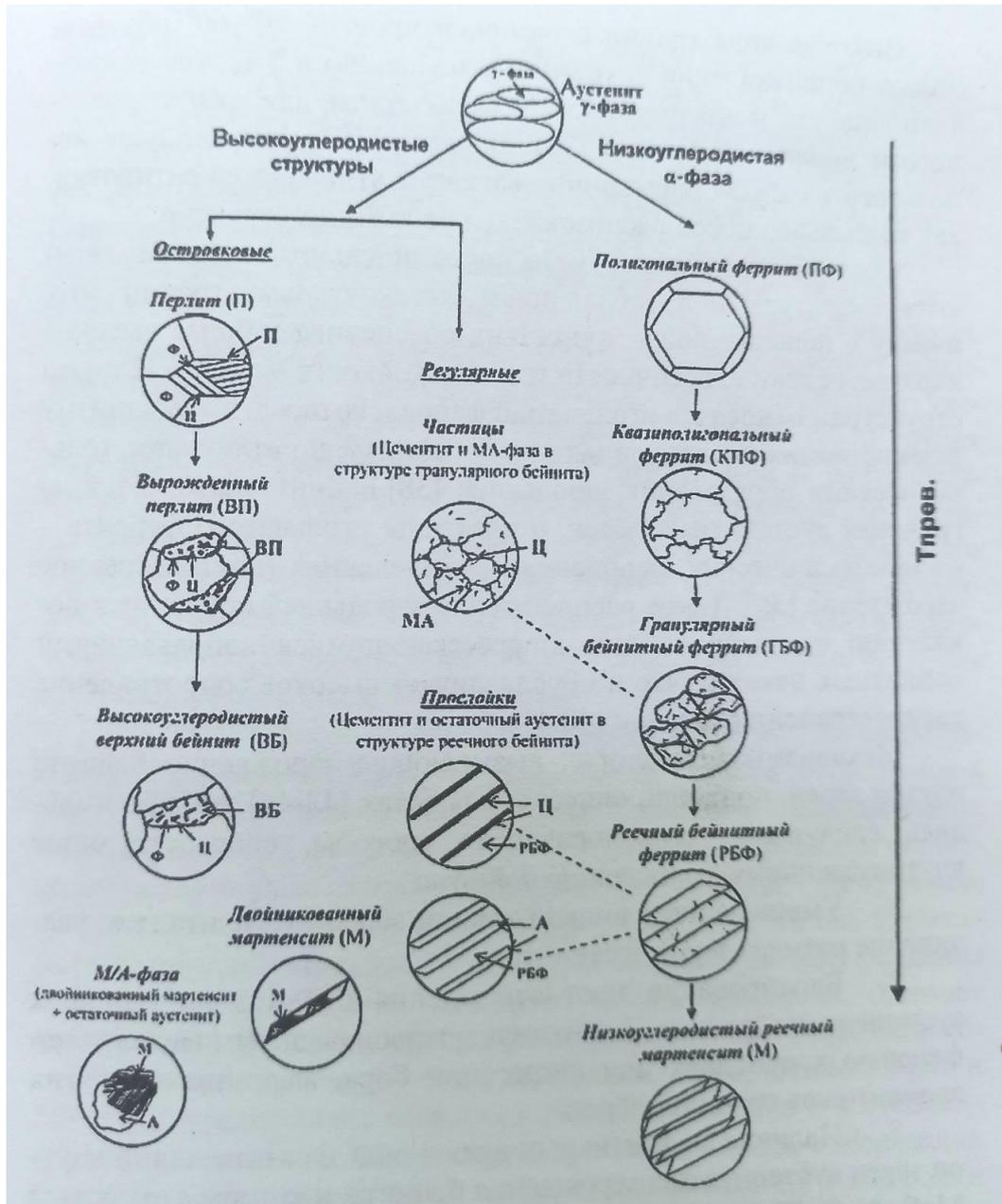


Рисунок 1.2 – Изменение строения и структуры низкоуглеродистых низколегированных сталей при снижении температуры превращения (увеличении скорости охлаждения) [22].

1.1.2 Механические свойства бейнитов

Особенности разрушения бейнитных структур определяются объемной долей и строением самого бейнита и второй фазы, а также строением и расположением каждой структурной составляющей. Наиболее важными

факторами, определяющими прочностные характеристики бейнита, являются: величина зерна (пакета); строение пакета (длина и ширина бейнитных реек); протяженность и вид границ между рейками и пакетами, а также второй фазой (объем, форма, расположение). Длина рейки зависит от размера аустенитного зерна и числа зародышей. Снижение температуры превращения приводит к уменьшению ширины рейки и увеличению плотности дислокаций. Строение границ между рейками и пакетами бейнитных структур, представляет собой один из важных факторов, определяющих сопротивление бейнитов хрупкому разрушению. Малоугловые границы сдерживают движение дислокаций, однако не препятствуют образованию трещин. В то же время, большеугловые границы выступают барьерами для распространения трещин. Вид второй фазы определяет характеристики пластичности бейнитов. Так замена сплошных цементитных выделений между рейками феррита на прослойки непревращенного аустенита скачкообразно повышает вязкость и сопротивление хрупкому разрушению, переводя реечный бескарбидный бейнит в разряд наиболее желательных структур в машиностроении.

Границы с разориентировкой более 50° препятствуют хрупкому разрушению. Их доля в общем объеме границ определяет вязкость и хладостойкость бейнитных структур. EBСD (дифракция обратного рассеяния электронов) является надежным способом количественного разделения границ зерен по их разориентации.

В работе [32] показано, что вклад в значение предела текучести от измельчения зерна и пакетов значительно превышает вклады от повышения плотности дислокаций и химического состава низкоуглеродистых бейнитов. Вклад отдельных структурных составляющих в предел текучести структур нижнего бейнита в соответствии с работой [4] имеет следующие значения: феррит – 88 МПа, карбиды – 31 МПа, твердорастворное упрочнение – 81 МПа, ширина реек – 281 МПа, дислокации – 220 МПа, границы реек бейнитного феррита – 281 МПа, дислокации – 220 МПа.

Одним из наиболее эффективных способов повышения механических свойств бейнитов является измельчение бейнитных пакетов. На практике это достигается за счет увеличения числа зародышей бейнита в одном зерне переохлажденного аустенита (внутреннее зарождение) [33]. Количество зародышей и особенности их образования определяет их размер и направление роста пакетов и, соответственно сопротивление распространению трещин [34,35].

На основе анализа механизма и кинетики образования зародышей бейнита в зернах аустенита [36-38] выделены следующие факторы и технические решения основного зарождения бейнита внутри аустенитных зерен (внутризеренное зарождение):

1. Образование на границах аустенитных зерен выделений феррита и отдельных сегрегаций легирующих элементов, которые препятствуют формированию бейнита на этих границах.
2. Введение эффективных включений (MnS , Al_2O_3 , Ti_2O_3 и др.), являющихся зародышами [39-40].
3. Уменьшение температуры превращения.

Таким образом, основными факторами, определяющими сочетание высоких прочностных и пластических характеристик бейнитных структур, являются: мелкое зерно (пакеты), преобладание высокоугловых границ и наличие непревращенного аустенита.

1.2 Коррозионное разрушение сталей в нефтепромысловых средах

Для нефтедобывающей отрасли характерны две основные тенденции: повышение агрессивности добываемой среды и увеличение интенсивности эксплуатации оборудования. За последние десятилетия резко сократилось число месторождений с легко извлекаемыми запасами нефти и во многом исчерпаны существующие месторождения. Добываемые нефтесодержащие среды обладают более высокой коррозионной агрессивностью [41-43]. Для разработки

труднодоступной нефти применяют более сложные методы добычи (закачка воды, газа и др.), способствующие сохранению уровня добычи [44-46], но повышающие коррозионную агрессивность добываемой среды. Так, использование наиболее эффективного метода увеличения нефтеотдачи (закачка в пласт CO_2 высокого давления) приводит к увеличению на порядок интенсивности углекислотной коррозии и массовому разрушению используемых нефтепромысловых трубопроводных систем [47,48].

Перманентное повышение коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред требует значительных мероприятий по обеспечению работоспособности и надежности нефтепромыслового оборудования. Актуальность проблемы наглядно характеризуют показатели эксплуатационной надежности нефтепромысловых трубопроводов. В России в эксплуатации находится более 200 тыс. км внутрипромысловых трубопроводов, на которых каждый год регистрируется более 25 тысяч инцидентов, зачастую приводящих к выбросам нефти и газа. По основному показателю надежности (удельная частота отказов – число отказов на одном километре длины трубопроводов в год; шт/км.год) большинство месторождений Российской Федерации в разы, а иногда и на порядок превышают допустимые значения [49,50].

1.2.1 Виды коррозионного разрушения

Скорость коррозионного разрушения нефтепромысловых трубопроводных систем зависит от агрессивности добываемого продукта (нефть и сопутствующие вещества), а также условий эксплуатаций (давление, температура, режимы течения и скорость потока). В состав нефтепромысловых сред могут входить: пластовая вода; органические соединения, содержащие кислород, азот, хлор и другие вещества; растворенные газы; смолистые вещества; кальциды; металлоорганические соединения натрия, магния, алюминия, железа; бактериальные биоценозы и др. [51]. Существенное влияние на агрессивность

добываемых сред оказывают пластовые воды, которые разделяют по солевому составу на пресные, солоноватые, соленые и рассолы; а также по солевому составу на гидрокарбонатные ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), сульфатные (SO_4^{2-}), хлоридные (Cl^-) [52].

Нефтепромысловые среды могут содержать большое количество серы и по концентрации серы их принято разделять на малосернистые (менее 0,5 %), сернистые (от 0,5 до 1,9 %) и высокосернистые (более 1,9 %). Классификацию, или точнее, разделение нефтепромысловых сред проводят по виду коррозионного разрушения, которое оно вызывает. Ниже приводятся вид коррозионного разрушения и агенты, его вызывающие [53-55]:

- окисление (O_2);
- водородное растрескивание (ВР) и сульфидное (H_2S) коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН);
- углекислотная (карбонатная коррозия) (CO_2);
- локальная углекислотная коррозия ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$);
- локальная хлоридная коррозия ($\text{CO}_2 + \text{Cl}^-$);
- биологическая коррозия.

В практической работе рассматривается только следующие виды коррозионного разрушения в нефтепромысловых средах: ВР, СКРН и углекислотная коррозия. Стойкость материала нефтепромыслового оборудования к этим видам коррозионного разрушения контролируется проведением соответствующих испытаний на соответствие нормативным данным и технической документации.

За последнее время разработано и внедрено новое поколение низколегированных трубных сталей повышенной чистоты по S и P и специального микролегирования, что позволило значительно снизить частоту разрушений, обусловленных ВР и СКРН. Эти мероприятия, а также модифицирование стали РЗМ позволили также ограничить интенсивность бактериальной коррозии. На первый план выдвинулась углекислотная коррозия,

которая в настоящее время является одной из основных причин деградации и разрушения нефтепромыслового оборудования.

1.2.2 Углекислотная коррозия

По мере освоения новых месторождений, увеличения глубины бурения и извлечения труднодоступной нефти агрессивность нефтепромысловых сред постоянно увеличивается, что обуславливает повышение интенсивности углекислотной коррозии и разрушения промышленного оборудования. Появление карбонатной коррозии оборудования впервые отмечено в 1960 году на месторождениях в Краснодарском крае. Массовое повреждение и разрушение оборудования от углекислотной коррозии проявилось в 80-х годах при освоении месторождений Западной Сибири [41]. Аналогичная ситуация происходила и за рубежом при эксплуатации месторождений с кислой средой. Это показало серьезность проблемы развития углекислотной коррозии и ее сочетания с другими видами коррозионно-механического разрушения. Начались первые системные исследования по изучению механизма развития углекислотной коррозии, а также ее воздействию на продолжительность эксплуатации промышленного оборудования [56-61]. Было показано что состав и структура стали оказывают влияние на интенсивность коррозионного разрушения, а также показаны основные направления и возможности увеличения стойкости сталей к карбонатной коррозии [62-67]. Сегодня над проблемой повышения коррозионной стойкости трубных сталей при эксплуатации в месторождениях с высоким содержанием газов и других коррозионно-активных компонентов наиболее интенсивно работают в лабораториях ведущих металлургических предприятий в странах-разработчиках месторождений (Норвегия, США, Канада, Франция и др.) и в странах производителей труб (Германия, Япония, Китай, Италия и др.) [63, 64, 68, 69, 70, 71].

Взаимодействие поверхности металла с угольной кислотой (результат взаимодействия углекислого газа и воды) вызывает карбонатную коррозию. Вода

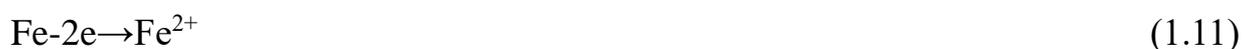
присутствует в нефтяных средах (пластовая вода) и специально закачивается для повышения нефтеотдачи. Углекислый газ также присутствует в нефтяной эмульсии в растворенном состоянии и в попутных газах. Его содержание может изменяться в больших диапазонах от <1% до 35% [72-73]. Кислотность нефтяной эмульсии и водной фазы зависит от растворимости и парциального давления CO_2 . С ростом парциального давления CO_2 кислотность среды возрастает (рН снижается) и коррозионная агрессивность среды возрастает [74]. Принято считать, что при парциальном давлении углекислого газа выше 2 МПа происходит интенсивная карбонатная коррозия. При низком парциальном давлении углекислого газа (<0,02 МПа) коррозионные процессы незначительны.

Зарождение и протекание карбонатной коррозии обусловлены тремя процессами:

- гомогенные реакции: растворение углекислого газа, диссоциация воды, угольной кислоты и гидрокарбонат иона (уравнения 1.2 – 1.6).

- электрохимические реакции на границе «металл – раствор» (уравнения 1.7-1.11);

- массоперенос (перераспределение) компонентов между объемом раствора и поверхностью металла.



Электрохимические реакции протекают достаточно быстро, в результате чего концентрация частиц на поверхности превышает равновесные значения (т.е. концентрацию в объеме). Это приводит к повышению pH у поверхности металла и увеличению концентрации карбонат-ионов. Образование FeCO_3 (реакция 1.12) происходит, когда произведение концентрации ионов превышает произведение их растворимостей, что можно выразить следующим уравнением 1.13:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} > [\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], \quad (1.13)$$

где $C_{\text{Fe}^{2+}}$ и $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ - концентрация ионов в рассматриваемой точке раствора, $[\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ - равновесная концентрация ионов при данных условиях.

Карбонаты железа появляются как на поверхностях образцов; так и внутри раствора. В объеме раствора значительная часть карбонатов может кристаллизоваться, после чего они осаждаются на поверхности.

В условиях эксплуатации трубопроводных систем и другого нефтепромыслового оборудования уровень CO_2 -коррозии подвержен влиянию различных факторов, которые можно классифицировать на группы в соответствии с основными элементами этого процесса

- физико-химические свойства транспортируемой среды (компонентный состав углеводородной фазы, состав водной фазы, кислотность (pH), наличие органических кислот, парциальное давление CO_2 и H_2S , наличие асфальто-смоло-парафиновых отложений, присутствие кислорода, наличие абразивных частиц, вид и количество ингибитора);

- гидродинамические условия эксплуатации (скорость потока, режим потока у поверхности металла, изменение направления потока);

- режим работы (температура, давление и цикличность их изменения, смачиваемость поверхности оборудования, соотношение фаз и обводненность);

- структура и свойства корродирующего объекта (стали), к которым относится: химический состав стали, структурное состояние и вид термической обработки, загрязненность неметаллическими включениями, внутренние (остаточные) напряжения, состояние поверхности (шероховатость, дефекты, наличие окалины).

Первые три из приведенных групп можно отнести к внешним факторам, которые определяются используемыми технологиями нефтедобычи или их модификаций для увеличения нефтеотдачи пластов. Четвертая группа это внутренние факторы, влияющие на механические характеристики и коррозионную стойкость. Выбор материала осуществляется с учетом обеспечения надежной работы оборудования в условиях конкретного месторождения и применяемой технологии нефтедобычи. При изготовлении нефтегазопроводных труб применяются низколегированные углеродистые стали. Достижение требуемого уровня механических характеристик и высокой коррозионной стойкости обеспечивается путем разумного легирования и оптимизации структурного состояния материала. Определяющим фактором снижения интенсивности коррозионного разрушения при углекислотной коррозии является получение на поверхности стали продуктов коррозионного взаимодействия определенного состава и свойств (т.е. самопассивации). В состав продуктов углекислотной коррозии сталей входят следующие составляющие:

- вещества, полученные при коррозионном взаимодействии. Это в первую очередь FeCO_3 , FeS и FeO , а также карбонаты Ca , Mg , Al и других металлов, содержащихся в добываемой среде;

- фазовые компоненты стали, которые не реагируют с агрессивной средой, такие как карбиды железа Fe_3C (цементит) и карбо-нитридные соединения легирующих элементов: Cr , Mo , Nb , V и др.;

- минеральные отложения типичных элементов, входящих в состав нефтепромысловых сред: CaCO_3 , CaSO_4 , BaCO_3 и др.

В некоторых случаях смесь этих составляющих образует твердые и плотные слои продуктов коррозии с хорошей когезией и адгезией, что значительно уменьшает или прекращает контакт агрессивной среды с поверхностью металла, и в свою очередь, снижает скорость коррозии и стабилизирует её показатели на низком уровне.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ОТ ВРЕМЕНИ ИСПЫТАНИЙ

Скорость коррозии меняется со временем и результаты ее измерений являются усредненным значением интенсивности процесса на определенном временном интервале измерений. Сложность и многообразие процессов коррозионного разрушения, главными из которых являются растворение корродирующего металла и пассивация поверхности металла продуктами коррозии, определяют характер изменения скорости коррозии в процессе эксплуатации. Обычно она проходит через максимум, а затем уменьшается. Естественно полученные значения скорости коррозии зависят от базы (продолжительность измерения) и от расположения временного интервала, в котором проводили измерения. Необходимо обоснование рациональности выбора временного интервала измерения скорости коррозии. По нашему мнению, время измерения, на котором оценивается скорость коррозии, должно соответствовать началу стадии перехода к стационарному развитию процесса коррозии, т.е. образованию устойчивого слоя продуктов коррозии.

1.2.2.1 Влияние состава нефтепромысловых сред и условий эксплуатации

Рассматривается влияние состава нефтепромысловых сред и образование продуктов коррозии на скорость коррозионного разрушения.

СОДЕРЖАНИЕ CO₂.

Увеличение уровня содержания CO₂ усиливает коррозионные свойства нефтяных сред. Более высокие концентрации углекислого газа не только ускоряют процесс коррозии, но и способствуют более активному осаждению на металлической поверхности ионов Ca²⁺, Fe²⁺, Na⁺, Mg²⁺ и других ионов, содержащихся в водной фазе нефтяных месторождений.

В последнее время, в связи с использованием перспективной технологии закачки CO_2 в пласт для повышения нефтеотдачи, резко увеличилось число отечественных поисковых работ [47-48] и более фундаментальных зарубежных исследований [75-76] по влиянию высокого парциального давления CO_2 (1-100 атм) на интенсивность углекислотной коррозии. Основными выводами этих работ являются:

- с ростом парциального давления CO_2 интенсивность коррозии резко возрастает и может достигать 40 мм/год;
- использование сталей с содержанием хрома более 13% обеспечивает надежную эксплуатацию нефтепромыслового оборудования.

ГИДРОДИНАМИКА ПОТОКА.

Увеличение скорости потока и переход от ламинарного к турбулентному движению повышает скорость углекислотной коррозии. Это обусловлено тем, что затрудняется формирование сплошного слоя продуктов коррозии и повышается частота локальных повреждений образовавшегося слоя. В местах повреждений образуются гальванопары. Вибрация и прерывистость потока также способствует возникновению гальванических пар. Основные зоны их формирования – это дефекты, неметаллические включения, дефекты на поверхности металла и др. [77]. Наиболее повреждаемой областью линейных участков трубопроводов является нижняя образующая труб, что обусловлено дополнительным абразивным износом, удаляющим образующиеся продукты коррозии. В трубопроводных системах, где используются соединительные элементы (такие как отводы, тройники и переходы), происходит изменение направления и свойств потока, что вызывает усиление коррозионного воздействия. В локальных областях трубопроводов могут образовываться застойные зоны, где развивается бактериальная коррозия, увеличивающая скорость коррозионного повреждения [78].

ТЕМПЕРАТУРА.

Развитие коррозионного разрушения определяют два одновременно протекающих и противоположных по направлению процесса: растворение металла в агрессивной среде и образование продуктов коррозии, защищающих металл от агрессивной среды. Эти сложные взаимосвязанные процессы зависят от многих факторов и изменяются со временем. С ростом температуры скорость коррозионного растворения увеличивается, однако также возрастает скорость образования продуктов коррозии и их защитное действие, что определяет сложную нелинейную зависимость скорости коррозии от температуры. Обычно имеется область температур (возможно и несколько), где скорость коррозии имеет максимальное значение. Величина и временные интервалы максимумов зависят от агрессивности среды и технологических факторов нефтедобычи.

ЛОКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ.

Наиболее агрессивными являются локальные формы углекислотной коррозии, т.е. ускоренного коррозионного разрушения отдельных мест, которые по интенсивности в разы, а иногда в десятки раз превышающие общую коррозию [79]. На месторождениях с высоким содержанием CO_2 , H_2S и Cl^- преобладают локальные формы коррозионно-механического разрушения, определяющего работоспособность используемого оборудования. В литературе выделяют следующие виды локального коррозионного разрушения: питтинговая, язвенная, мейза и червоточная коррозия. Четкого их разделения не приводится. Считается, что преобладающей причиной зарождения и ускоренного развития локальных форм коррозии является химическая и структурная неоднородности и повреждение поверхности. В этих местах интенсивность образования и удаления продуктов коррозии отличается от основного металла. Продукты коррозии, которые отслоились, действуют как анод, в то время основной металл выполняет роль катода. Возникают гальванические пары с максимально высокими скоростями растворения металла [41, 56]. Чем более рыхлые продукты коррозии и ниже их адгезионные и когезионные свойства, тем более легко они удаляются, что

ускоряет коррозионное разрушение. Все рассмотренные вопросы ограничиваются качественным уровнем описания процесса. Названы следующие ключевые аспекты, способствующие изменению углекислотной коррозии с общей на локальную [41, 56, 57, 80]: химический состав среды, ее агрессивность; характер и скорость потока; морфология, свойства, состав продуктов коррозии; структурное состояние и химический состав подверженного коррозии материала. В действительности это список параметров ключевых элементов коррозионного процесса. В реальных условиях для повышения коррозионной стойкости оборудования нефтяной промышленности часто прибегают к выбору состава и структурного состояния применяемых сталей. В следующем разделе детально изложено, как свойства, состав и структурное состояние сталей влияют на стойкость к карбонатной коррозии.

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА.

Хлор значительно повышает скорость углекислотной коррозии. Его присутствие значительно повышает коррозионную агрессивность сред с высоким содержанием CO_2 , минерализацией и обводненностью. Хлор практически не растворяется в железе и располагается на границе между продуктами коррозии и основным металлом, что ускоряет локализацию углекислотной коррозии. Действие хлора связывают с образованием неустойчивого соединения FeCl_2 , что приводит к значительному подкислению среды и интенсификацию в этих местах процессов растворения металла и удаления продуктов коррозии.

СОДЕРЖАНИЕ H_2S .

В добываемых средах большинства месторождений кроме углекислого газа присутствует сероводород. Соответственно, изучению развития коррозионного повреждения в средах $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ уделяется достаточное внимание [81-85]. Главным механизмом коррозионного разрушения является углекислотная коррозия. Присутствие H_2S оказывает сложное влияние. С одной стороны, он увеличивает кислотность нефтепромысловых сред за счет образования слабой кислоты, что

ускоряет коррозионное разрушение. С другой стороны, H_2S вступает в реакцию с железом, формируя на его поверхности плотные слои сульфидов, которые служат дополнительным барьером для агрессивной среды. Состав, плотность, адгезия и другие свойства сульфидов зависят от концентрации H_2S , условий их формирования и осаждения. Обычно сульфиды осаждаются в виде макинавита, а затем переходят в более стабильные формы вплоть до пирита, увеличивая плотность от 4,8 до 5,03 г/см³. Макинавит является наиболее распространенной формой сульфидных осадений, образует сплошные слои, обладает хорошей адгезией и изолирует металл от взаимодействия с добываемой средой. Следует отметить, что даже низкая концентрация сероводорода (≥ 20 ppm) существенно снижает скорость коррозионных процессов [83, 84]. Однако при увеличении содержания H_2S в среде наблюдается рост интенсивности коррозии, что обусловлено, как уже отмечалось, ростом кислотности среды, а также увеличением толщины сульфидных слоев. Последнее приводит к возникновению внутренних напряжений и потерь сплошности соединения сульфидов с другими составляющими продуктов коррозии.

Более подробно изучение механизма и кинетики формирования свойств, строения и структуры продуктов коррозии в средах, содержащих CO_2 и H_2S , проведено в работах [86-94]. Рассмотрено влияние температуры, давления и легирования на развитие коррозионных процессов. Показано, что в состав продуктов коррозии входят слои карбонатов и сульфидов железа; карбидов с веществами, образовавшимися в результате взаимодействия легирующих элементов (Cr, Mo, V, Nb и др.) с корродирующей сталью и средой. Конфигурация, расположение и адгезия слоев и составляющих продуктов коррозии определяют сопротивление коррозионному разрушению, а главное, способность противодействовать развитию ускоренных локальных форм углекислотной коррозии.

1.2.2.2 Влияние химического и фазового составов и структуры стали

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТАЛИ.

Первые исследования влияния легирования стали на сопротивление карбонатной коррозии проведено М. Кермані [65]. В данной работе показано, что малое легирование без существенного повышения стойкости значительно (иногда и на порядок) увеличивает коррозионную стойкость. Из легирующих элементов наиболее сильное влияние оказывают Cr и V. Хром сочетает высокую эффективность с низкой стоимостью, хорошо растворяется в железе и является основным компонентом при производстве нержавеющей стали. Наибольшее внимание его влияния на коррозионную стойкость сталей уделяется в работах [62, 63, 66, 67, 95-97]. Исследования проведены в широком диапазоне концентраций до 18% Cr. Существенное влияние хрома отмечается с 0,5%, а при содержании более 13% он переводит стали в разряд нержавеющей, благодаря формированию на поверхности плотной защитной пленки состоящей из оксидов хрома. Однако определенных аналитических зависимостей скорости общей и локальной коррозии от содержания хрома не выявлено [98-106]. Концентрация хрома в продуктах коррозии намного превышает его содержание в стали, так как в зоне контакта с агрессивной средой железо переходит в раствор, а хром остается. С ростом времени эксплуатации насыщение продуктов коррозии хромом увеличивается и может достигать 40% [96]. В продуктах коррозии хром присутствует в виде рентгено-аморфной фазы $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Благодаря аморфности её рост не вызывает возникновения напряжений в продуктах коррозии. По мнению многих исследователей, фаза $\text{Cr}(\text{OH})_3$ заполняет трещины и несплошности в FeCO_3 и других составляющих продуктов коррозии. Это приводит к образованию плотных слоев продуктов коррозии, защищающих поверхность металла от контакта с коррозионной средой.

Авторы [98] считают, что легирование низкоуглеродистых трубных сталей в пределах 3% Cr является наиболее рациональным, так как значительно повышает коррозионную стойкость и сталь продолжает свариваться в обычных условиях.

При эксплуатации в нефтепромысловых углекислых средах и при длительных (более 1500 часов) коррозионных испытаниях в лабораторных условиях на стойкость к CO_2 -коррозии, на поверхности металла с содержанием более 5% Cr, под слоем продуктов коррозии образуется сплошная устойчивая пленка, состоящая из окислов Cr [107, 108]. Разработка сталей, на поверхности которых в процессе эксплуатации образуются такие защитные пленки, по нашему мнению, может стать приоритетным направлением обеспечения коррозионной стойкости в средах, содержащих углекислый газ. Одно легирование хромом не решает проблему повышения стойкости сталей к коррозионно-механическому разрушению [106]. Очевидно, что кроме добавления хрома требуется дополнительное легирование и микролегирование, высокая чистота стали, а также получение структурного состояния с высоким уровнем механических свойств, минимальными внутренними напряжениями и высокой адгезией к продуктам коррозии.

МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ.

Микролегирование активными карбонитридообразующими элементами - Nb, V, Ti относится к числу наиболее эффективных методов повышения механических свойств низколегированных сталей. Их применение в сочетании с прогрессивными методами выплавки, внепечной обработки, термической и термомеханической обработки позволяет получить комплекс механических свойств, удовлетворяющих современным требованиям к металлу для производства нефтегазопроводных труб.

Основными механизмами влияния микродобавок V, Ti, Nb на формирование структуры низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей являются [109, 110]:

- сдерживание роста зерна аустенита при нагреве под прокатку и термообработку;
- измельчение зерна аустенита;

- торможение рекристаллизации аустенита в области температур горячей деформации;
- торможение полигонизации и рекристаллизации закалочных структур при отпуске;
- измельчение зерна феррита при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении;
- дисперсионное упрочнение частицами карбонитридов, выделяющихся в процессе последеформационного охлаждения и высокотемпературного отпуска закалочных структур.

Все перечисленные механизмы влияния микролегирования приводят в конечном счете к повышению механических свойств. Оценить доленое участие вклада отдельных механизмов влияния микролегирования довольно затруднительно, однако выделить факторы в определяющие упрочнение стали вполне возможно. Микролегирующие добавки по увеличению стабильности аустенитного зерна при нагреве и измельчению зерен аустенита и феррита располагаются в следующей последовательности: V, Ti, Nb [110]. Влияние микролегирования при термической обработке трубных сталей (нормализация и улучшение) имеет определенные особенности. При нагреве на 900°C (нормализация и закалка низколегированных низкоуглеродистых сталей) нитриды и карбиды Ti и Nb практически не растворимы в аустените, а V растворяется незначительно [109, 110], следовательно, практически не влияют на процессы дисперсионного упрочнения, однако определяют размеры зерна аустенита и феррита. При отпуске (500-600°C) низкоуглеродистых низколегированных сталей, дополнительное выделение карбонитридов V, Ti, Nb, не наблюдается и упрочнение не происходит.

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛИ.

Вид и количество фаз определяется элементным составом стали, а окончательное структурное состояние формируется температурными и силовыми режимами формообразования и термической обработки изготовления изделия. Выбор структурного состояния должен обеспечить, кроме высоких прочностных

характеристик, защиту от разрушений, вызванных эксплуатационными условиями. Для нефтегазопроводных трубных сталей, эксплуатируемых в средах, содержащих углекислый газ, - это стойкость к CO_2 - коррозии [62].

Принято считать, что структура оказывает значительное влияние на интенсивность коррозионного разрушения, однако, механизм этого влияния в литературе не описан. Высказываются мнение [111-114], что структура определяет сцепление и адгезию продуктов коррозии с поверхностью металла. Основная роль отводится карбидной фазе, которая упрочняет и соединяет продукты коррозии с поверхностью стали. В этом случае главными факторами становятся размер, распределение и форма (игольчатые, пластинчатые, зернистые и глобулярные) карбидов железа Fe_3C и карбидов легирующих элементов.

Литературные источники по оценке структурного состояния, обеспечивающего более высокую коррозионную стойкость можно классифицировать на две группы. В работах [77, 115-118] считают, что ферритно-перлитные структуры стали более коррозионностойкие по сравнению с закалочными структурами. По мнению авторов [119], игольчатая и пластинчатая форма карбидов, имеющая большую протяженность, обеспечивает лучшее крепление продуктов коррозии. Альтернативное мнение, что структуры, полученные после закалки и высокого отпуска (улучшения) наиболее стойкие к коррозионному разрушению, можно найти в работах [111, 112]. В Российской Федерации в ТУ на производство труб повышенной коррозионной стойкости используется обычная или двойная закалка с дальнейшим высокотемпературным отпуском, которая формирует микроструктуру, состоящую из феррито-карбидной смеси с зернистой формой цементитных частиц.

В работе [120] показано, как изменение структурного состояния стали 20 после различных режимов термической обработки (нормализация, отжиг, закалка с МКИ с аустенитной области, и двойная закалка, высокий и средний отпуск после закалки) оказывает влияние на стойкость к углекислотной коррозии. Наименьшую скорость коррозионного разрушения имеют более равновесные структуры, сформированные после отжига, улучшения с обычной и двойной

закалкой. Форма цементита пластинчатая (отжиг) или зернистая (улучшение) влияния не оказывает. Наиболее интенсивному коррозионному разрушению подвержены неравновесные структуры (закалка без отпуска). После нормализации скорость коррозии имеет промежуточное значение.

В работе [121] показано влияния структурного состояния большой группы сталей, применяемых для изготовления насосно-компрессорных труб (НКТ). Продемонстрировано, что микроструктуры «феррит + пластинчатый перлит» (в горячекатаном и нормализованном состояниях) менее подвержены язвенной коррозии по сравнению со структурами «феррит + зернистый цементит» (после закалки и высокого отпуска). Для бейнитных сталей 20Х3М [121], 10Х25 и 15Х5М [96] переход от водяного охлаждения + высокого отпуска к охлаждению на воздухе с высоким отпуском значительно увеличивает их устойчивость к CO_2 -коррозии.

1.3 Эволюция структуры и изменение свойств бейнитов с ростом температуры отпуска

Основным фактором коррозионно-механического разрушения нефтепромысловых трубопроводных систем является углекислотная коррозия. Виды и интенсивность такого разрушения описаны в разделе 1.2. Высокие механические свойства трубных сталей обеспечивают использование бейнитных структур, однако повышение коррозионной стойкости бейнитов требует своего решения.

Бейнитные структуры формируются при промежуточном превращении и далеки от равновесного состояния. По существующим представлениям, наличие внутренних напряжений определяет низкое сопротивление коррозионному разрушению. Для повышения коррозионной стойкости, бейниты, как и мартенсит, подвергают высокому отпуску, что резко снижает прочностные характеристики стали.

Необходимы представления об изменении прочностных и коррозионных свойств с ростом температуры отпуска, что дает возможность подобрать структурное состояние и режимы термообработки, позволяющие достичь сочетание высоких значений этих свойств.

Имеются существенные различия в структурных изменениях, возникающих при высоком нагреве сталей с мартенситной и бейнитной структурами:

1. Мартенсит, относительно однородная структура со значительным отклонением от равновесного состояния, после высокого отпуска приобретает однородную структуру (сорбит отпуска) представляющую ферритную матрицу с равномерным расположением цементита и карбидных частиц других легирующих элементов зернистой формы.
2. Структурная неоднородность бейнита возникает при его формировании и сохраняется после высокого отпуска. Для нее характерны неравномерность распределения и неоднородность по размеру карбидных частиц. В структуре могут присутствовать пластинчатый перлит и рекристаллизованный феррит [7].
3. Образование бейнитов происходит при более высоких температурах чем мартенсита, когда успели выделиться частицы цементита и бейнитный феррит незначительно пересыщен углеродом. Это обуславливает более высокую стабильность структуры и свойств бейнитов при отпуске до температур образования бейнита и при дальнейшем увеличении температуры более медленное развитие превращений. По мнению Н.К.Д.Н. Bhadeshia [3], при отпуске низкоуглеродистых бейнитных структур до температур 700°C происходит незначительное изменение морфологии бейнитных пакетов и количества цементитных пластин.

Бейнит может иметь большое количество структурных форм, которые варьируются от химического состава стали и температурно-временных условий развития промежуточного превращения. Любая бейнитная структура проявляет свои особенности при повышении температуры, что затрудняет описание процессов превращения при нагреве. Наиболее полно закономерности изменения

структуры бейнита описаны для низколегированных конструкционных сталей с содержанием углерода 0,3-0,4 % [7].

В этих сталях распад переохлажденного аустенита происходит в интервале температур 300-400°C и формируется структура, состоящая из кристаллов бейнитного феррита (α -фаза), карбидов и остаточного аустенита. Отпуск при температурах до 400°C, как правило, не приводит к изменениям структурного состояния и только приводит к снижению внутренних напряжений. При нагреве выше температур бейнитного превращения содержание углерода в бейнитной α -фазе снижается, что вызывает исчезновение тетрагональности ее решетки и образование цементита. Интенсивность образования карбидов определяется количеством углерода, содержащегося в бейнитном феррите перед нагревом. В это время активно разрушается аустенит остаточный, не подвергшийся превращению, образуя зернистый и пластинчатый перлит. При этом остаточный аустенит обедняется углеродом, что приводит к изменению точки мартенситного превращения (выше 20°C), охлаждение после завершения выдержки приводит к образованию мартенсита. Поднятие температуры более 500°C вызывает коалесценцию и сфероидизацию карбидной фазы, снижает плотность дислокаций и способствует формированию субзерен. Неоднородность структуры сохраняется или даже увеличивается. При нагреве выше 650°C начинается рекристаллизация феррита и при высоком легировании образование сложных карбидов.

В настоящее время при изготовлении нефтегазопроводных труб используют низкоуглеродистые низколегированные стали. После ускоренного охлаждения данные материалы характеризуются структурой низкоуглеродистого бескарбидного реечного бейнита. Технология термической обработки этих структур не отработана. По аналогии с мартенситными структурами стали с бейнитной структурой подвергают высокому отпуску. В литературе отсутствуют системные исследования, посвященные трансформации структуры, механических характеристик и коррозионной стойкости бескарбидных реечных бейнитов в процессе отпуска. Имеется только отрывочная информация о влиянии высокотемпературного отпуска, деформационного старения и температурной

стабильности остаточного аустенита в этих структурах. Так в работе [122] показано, что высокотемпературный отпуск (от 650 до 720°С) стали 08ХМФБЧА приводит к следующим изменениям структуры и свойств:

- до 650°С наблюдается значительное наследование закалочной структуры (сохранение размера зерна и ферритной сетки);

- при нагреве выше 700°С интенсивно развиваются процессы рекристаллизации, резко снижаются прочностные свойства и несколько повышается стойкость к СКРН;

- в образовавшейся структуре (ферритно-карбидная смесь) карбидные цепочки наблюдаются в местах первоначального расположения остаточного аустенита.

В результате деформационного старения (деформация до 5% и нагрев 200°С) в сталях бейнитного типа происходит превращение остаточного аустенита в мартенсит деформации, который при нагреве 200°С распадается с выделением карбидов [27].

Серия фундаментальных работ по исследованию стабильности остаточного аустенита выполнена Н.Г. Колбасниковым с сотрудниками [123-125]. Показано, что термическая устойчивость непревращенного аустенита и М/А фазы в бейнитных микроструктурах определяется их объемной долей, дисперсностью частиц и величиной сжимающих напряжений, обусловленных разностью коэффициентов термического расширения феррита и аустенита. В любом случае подвижность углерода при температурах выше 300°С обеспечивает распад непревращенного аустенита.

Таким образом, можно констатировать отсутствие надежной информации о развитии структуры и изменения свойств низкоуглеродистых бескарбидных речных бейнитов (являющейся наиболее распространенной, технологичной и перспективной структурой трубных сталей) с увеличением температуры отпуска. Исследования, посвященные изменению коррозионной стойкости бейнитных структур в нефтепромысловых средах в полном диапазоне температур отпуска, нами не найдены.

Выводы по главе 1

В настоящее время отсутствуют надежные представления о влиянии структуры стали на интенсивность развития углекислотной коррозии. Это сдерживает разработку состава и технологии производства сталей, стойких к коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах, и требует изучения следующих ключевых вопросов:

- коррозионная стойкость хромосодержащих низкоуглеродистых сталей с мартенситно-бейнитной структурой и степень распада этих структур при отпуске;
- влияние отпуска на коррозионную стойкость бейнитных структур;
- роль карбидной фазы в формировании защитных свойств продуктов коррозии.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ

2.1. Объекты исследований

Объектами исследований служили стали марок 08ХФА, 08ХМФА, 13ХФА, 05ХГБ, и 09Г2С, которые применяются для изготовления нефтегазопроводных труб (НГПТ). 13ХФА и 09Г2С – широко применяемые стали для массового производства НГПТ. Стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ - перспективные низколегированные марки нового поколения с бейнитной закаливаемостью, которые характеризуются пониженным содержанием углерода. Сталь 05ХГБ также обладает повышенной свариваемостью.

Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 2.1.

В работе использовались стали одной марки, но разных плавок. Соответственно, содержание элементов колеблется в пределах марочного состава. В таблице 2.1 дополнительно указан конкретный состав стали каждого исследования.

Таблица 2.1 – Химический состав сталей

Исследования	Марка стали	Массовая концентрация химических элементов, %											
		C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	V	S	P
Глава 3	13ХФА	0,14	0,36	0,55	0,57	0,012	0,09	0,043	0,13	-	0,052	0,002	0,013
	08ХМФА	0,11	0,31	0,53	0,62	0,128	0,14	0,031	0,23	-	0,044	0,006	0,008
	09Г2С	0,10	0,55	1,33	0,13	-	0,13	-	0,16	-	-	0,008	0,011
Глава 4, Глава 5.1	08ХФА	0,09	0,20	0,44	0,52	0,003	0,12	0,034	0,11	0,02	0,088	0,002	0,011
Глава 5.1	08ХМФА	0,05	0,39	0,39	0,70	0,190	0,10	0,057	0,17	0,011	0,061	0,004	0,003
	05ХГБ	0,05	0,22	0,71	0,61	0,01	0,08	0,013	0,18	0,029	0,003	0,001	0,006
Глава 5.2	08ХМФА	0,06	0,29	0,75	0,74	0,140	0,09	0,023	0,14	0,024	0,085	0,001	0,004
	09Г2С	0,07	0,57	1,42	0,06	0,026	0,13	0,041	0,28	-	0,003	0,012	0,012
	05ХГБ	0,05	0,23	0,78	0,64	0,009	0,08	0,020	0,12	0,028	0,002	0,001	0,004

Субъект исследования. Связь структурного состояния бейнитных сталей с механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

2.2. Методы исследований

Для получения данных о взаимосвязи морфологии бейнитных сталей с их свойствами применялись методы, которые наиболее полно отражают структурное состояние, а также методы определения прочностных свойств и коррозионной стойкости для каждого состояния. Методы исследований и испытаний представлены в виде отдельных групп по их назначению:

2.2.1 Химический анализ

Химический состав исследуемых сталей определялся с помощью атомно-эмиссионного оптического спектрометра «ДФС-500» по ГОСТ Р 54153.

2.2.2 Термическая обработка

Термическая обработка сталей проводилась в лабораторной электропечи сопротивления SNOL 3/1100. Для закалки использовался бак с водой. Термическая обработка включала в себя нагрев выше критической точки A_{C3} (изотермическая выдержка 60 мин.), охлаждение в бак с водой с последующим отпуском при температурах: 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 650°C, 700°C и 730°C. Внешний вид электропечи сопротивления SNOL 3/1100 и закалочного бака с водой представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – а - Внешний вид электропечи сопротивления SNOL 3/1100 и закалочного бака с водой (б).

2.2.3 Дилатометрические исследования

Для анализа кинетики фазовых переходов при нагреве и охлаждении строились термокинетические диаграммы (ТКД) распада переохлажденного аустенита. Дилатометрический анализ проводился на цилиндрических образцах типоразмером $\varnothing 3 \times 10$ мм на автоматическом деформационном дилатометре DIL 805 A/D. Внешний вид деформационного дилатометра представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид деформационного дилатометра DIL 805 A/D.

2.2.4 Испытания на прокаливаемость

Испытания на прокаливаемость методом торцевой закалки проводились по ГОСТ 5657-69. Сущность метода заключается в нагреве цилиндрического образца выше критической точки A_{c3} ($+30-50^{\circ}\text{C}$), выдержке при данной температуре $\sim 30 - 35$ мин и ускоренном охлаждении торца образца. При этом, торец во время нагрева должен быть изолирован во избежание окисления и обезуглероживания. После закалки две диаметрально равные плоскости подвергались шлифованию, для получения двух плоскопараллельных площадок. Затем, на этих площадках, на расстоянии 2 мм от торца и далее каждые 5 мм от торца производился замер твердости на двух линиях.

Схема установки (станда) приведена на рисунке 2.3.

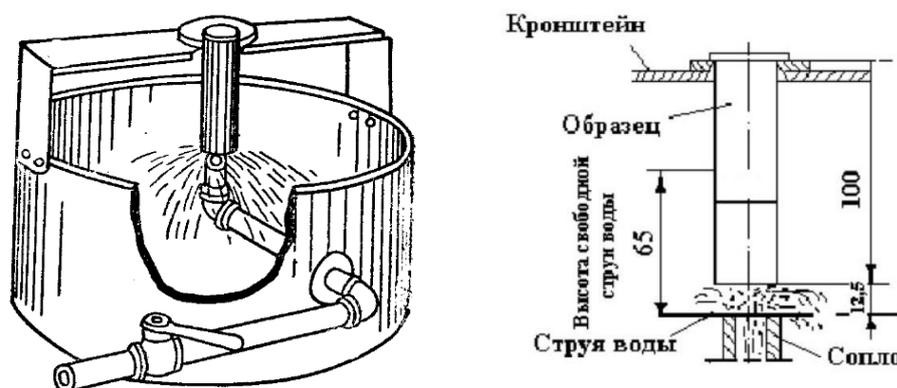


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение станда.

2.2.5 Металлографический анализ сталей

Исследование микроструктуры сталей проводилось с помощью световой (оптической) микроскопии (ОМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронной микроскопии на просвет (ПЭМ). Съёмки микроструктуры производились как на продольных, так и на поперечных металлографических шлифах.

Металлографический анализ с использованием световой микроскопии выполнялся на оптическом микроскопе GX51 фирмы Olympus при увеличении $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$ и 500 крат. Неметаллические включения оценивались (по ГОСТ 1778) на нетравленных металлографических шлифах. Величину зерна (номер зерна по ГОСТ 5639), структурную полосчатость (по ГОСТ 5640), а также тип микроструктуры оценивали на образцах после травления в 4% - спиртовом растворе азотной кислоты HNO_3 (nital). Для более качественного выявления карбидных составляющих в микроструктуре использовался травитель $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (picral).

Более подробные микроструктурные исследования были выполнены на растровом электронном микроскопе XL-30 компании Philips, оборудованном EDS - анализатором «EDAX». Углы разориентации между зёрнами определялись методом дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Для этого использовалась камера Hikari XP фирмы EDAX, встроенная в сканирующий электронный микроскоп SIGMA фирмы Karl Zeiss.

Для более детального изучения микроструктуры и фазового состава структурных составляющих применялась электронная микроскопия на просвет. Проведение исследований осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л. Изучение микроструктуры проводилось на специально подготовленных образцах (фольгах). Для изготовления фольг металлические заготовки механическим способом шлифовались до толщины $0,09$ мм, после чего химической полировкой достигалась толщина $30-40$ мкм. Заключительным этапом подготовки образцов была электролитическая полировка в электролите (H_3PO_4 – 400 мл и CrO_3 – 60 мл).

2.2.6 Рентгеноструктурный анализ

Съемка рентгенограмм фазового состава продуктов коррозии производилась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Для интерпретации

объемного фазового состава, а также напряженного состояния исследуемых сталей (плотность дислокаций и остаточные напряжения 2го и 3го рода), использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu Maxima XRD-7000S (излучение CuK α , мощность на трубке 1,6 кВт) в диапазоне углов 40-100 deg по 2theta. С помощью базы данных Shimadzu PDF2 идентифицировались кристаллические фазы исследуемых образцов. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнялся по программе Jana 2006 методами ЛеБеля и Ритвельда.

2.2.7 Механические свойства

2.2.7.1 Испытания на растяжение

Испытания проводились на универсальных испытательных машинах Р-5 и ТРМ-П 100 С1 Tochtline по ГОСТ 1497. В качестве объектов испытаний применялись цилиндрические образцы тип III (по ГОСТ 1497), Ø5 мм с начальной расчетной длиной 25 мм. Скорость движения захватов разрывной машины составляла 10 мм/мин. Пределы допускаемого значения относительной погрешности силоизмерителя при прямом ходе (нагрузении) составляли $\pm 1\%$. Определялись такие показатели как временное сопротивление разрыву (σ_B), предел текучести (σ_T) и относительное удлинение (δ).

2.2.7.2 Измерение ударной вязкости

Определение ударной вязкости производилось на маятниковом копре КМ-30 при отрицательных температурах от -40 до -70°C с энергией удара 300 Дж по ГОСТ 9454 на образцах с концентратором вида V. Перед установкой на опоры копра образцы выдерживались при необходимой температуре в термостате в течение 20 мин для получения требуемой отрицательной температуры испытания. Хладагентом являлась смесь жидкого азота с этиловым спиртом, и его температура контролировалась электронным термометром ЛТИ-М (диапазон

измерений от -196°C до $+150^{\circ}\text{C}$). Перенос образца из термостата на копер составлял 2-4 секунды. После завершения испытаний образцы сушились в этиловом спирте и оценивали долю вязкой составляющей (ДВС).

2.2.7.3 Измерение твердости

Твердость измерялась на твердомере по Роквеллу HR-150А и на приборе твердости по Роквеллу TOKYO KOKI погрешностью измерений $\pm 1,5$ HRB (HRC). Испытания проводились по ГОСТ 9013. Сущность метода определения твердости заключалась во внедрении соответствующего индентора в поверхность образца: алмазного конуса с нагрузкой 150 кг (шкала С) и/или стального шарика с нагрузкой 100 кг (шкала В). Результат измерений рассчитывался как среднее арифметическое из 4-7 замеров.

2.2.7.4 Измерение микротвердости

Измерение проводилось по ГОСТ 9450. Суть метода заключается во вдавливании в поверхностные слои микрошлифа алмазного наконечника под действием статической нагрузки, которая составляла 200 г, и дальнейшем измерении диагоналей полученного отпечатка с последующим пересчетом в единицы микротвердости. Для измерения использовался микротвердомер ПМТ-3.

2.2.8 Метод внутреннего трения

Данный метод характеризует рассеивание подведенной энергии. Изучались температурные зависимости внутреннего трения. По высоте релаксационных пиков Снука определялась концентрация атомов углерода в твёрдом растворе, а по высоте пиков Снука-Кёстера – размещение атомов углерода на дислокациях. Измерения температурных зависимостей внутреннего трения и модуля упругости проводились в среднечастотных резонансных установках РУВТ-ТПИ и ИДСМ-1 в

килогерцевом диапазоне частот изгибных колебаний. Использовались продольные образцы длиной 160 мм, шириной поперечного сечения 7 мм и высотой 7 мм. Измерение и обработка данных проведены в Тульском государственном педагогическом университете в лаборатории механической спектроскопии профессора Чуканова А.Н.

2.2.9 Коррозионные испытания

2.2.9.1 Углекислотная коррозия [126]

Процедура коррозионных испытаний включает помещение металлических образцов в сосуд, содержащий испытательную среду, насыщенную углекислым газом, где они остаются без воздействия внешних напряжений.

Установка для испытаний металла на стойкость к CO_2 коррозии включает герметичный сосуд, который снабжен штуцерами для ввода и вывода излишнего газа, а также пробоотборником. Температурный режим в емкости поддерживался с помощью терморегулятора в диапазоне (20-100) °С с погрешностью не более 5%.

Схематическое изображение экспериментальной установки приведено на рисунке 2.4.

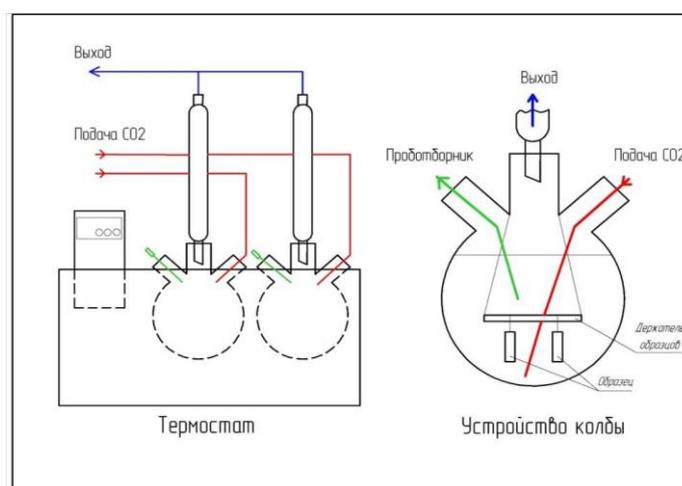


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение экспериментальной установки для испытаний на CO_2 - коррозию с использованием термостата

Для испытаний от каждой трубы отбирались и вырезались механическим способом по 3 образца длиной 25 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм. Шероховатость поверхности готовых образцов соответствовала значению Ra 0,32 мкм согласно ГОСТ 2789. После этого образцы очищались от жировых загрязнений ацетоном и высушивались. Обезжиренные и высушенные образцы перед испытаниями взвешивались на лабораторных весах с точностью 0,0001г.

Далее готовился водный модельный раствор, состоящий из 4,5% KCl. Точно отмеренное на весах количество KCl растворялось в дистиллированной воде, нужное количество раствора доводилось до заданного уровня с интенсивным перемешиванием. Соотношение объема раствора к общей площади поверхности образцов была не менее 20 см³ на 1 см². Перед проведением испытаний приготовленный раствор был обескислорожен, так как наличие кислорода в растворе оказывает влияние на результаты измерения скорости коррозии. Инертный газ (азот) со скоростью подачи не менее 0,1 дм³/мин в течение 60 мин пропускаться через весь раствор. Подача газа осуществлялась в нижнюю часть используемой колбы вблизи ее дна.

Далее, для достижения требуемого уровня кислотности (pH), раствор насыщался углекислым газом со скоростью подачи не менее 0,01 дм³/мин на 1 дм³ раствора, что регулировалось вентилем на коллекторе и редуктором на баллоне. После насыщения модельный раствор перекачивался в испытательную емкость с образцами до достижения необходимого объема, после чего фиксировалось начальное значение pH. Затем включался нагреватель и с помощью терморегулятора устанавливалось поддержание заданной температуры. Температура испытания составляла 65°C, давление 1 атм., парциальное давление CO₂ 1 атм. Общая продолжительность испытаний превышала 400 часов.

По завершению испытаний образцы извлекались из коррозионного раствора, промывались водой, высушивались с помощью фильтровальной бумаги и затем обрабатывались ацетоном. После этого образцы очищались от продуктов коррозии, и проводилось повторное взвешивание.

Оценка результатов испытаний производилась по потере массы (гравиметрическим методом), рассчитывалась скорость коррозии (2.1):

$$K = (m_0 - m) / S \cdot t, \text{ где} \quad (2.1)$$

K – показатель скорости коррозии, г/м² час;

m_0 – масса образца до проведения испытаний, г;

m – масса образца после очистки от продуктов коррозии, г;

S – площадь поверхности образца, м²;

t – время испытаний, час.

Скорость коррозии пересчитывалась в мм/год по формуле (2.2):

$$K \text{ (мм/год)} = K \text{ (г/м}^2\text{ч)} \cdot r, \quad (2.2)$$

где r – коэффициент для пересчета скорости коррозии.

Среднее значение скорости общей коррозии m_K определялось по формуле (2.3)

$$m_K = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n K_i, \text{ где} \quad (2.3)$$

K_i – скорость коррозии для i -го образца,

n – количество образцов.

2.2.9.2 Испытание металла на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) по стандарту NACE TM0177 (метод А)

Испытания на СКРН проводились при постоянной нагрузке на гладких цилиндрических образцах в водной среде, содержащей сероводород (среда А по NACE TM0177 [127]).

Суть испытания состоит в оценке времени, необходимого для разрушения металла под действием одноосного растягивающего напряжения определенной величины в среде, содержащей сероводород. Таким образом, если образец, находящийся под постоянной нагрузкой при пороговом напряжении свыше 70%

от предела текучести, не разрушился за 720 часов, металл считается устойчивым к СКРН.

Испытания на растяжение следует проводить с помощью устройства, создающего длительную нагрузку. Для этого использовалась установка «Cortest» (рисунок 2.5), состоящая из герметичной ячейки, в которой крепится образец, кольца, захватов, источника сероводорода и вспомогательного оборудования. В течение всего эксперимента раствор регулярно насыщался сероводородом.



Рисунок 2.5 – Установка «Cortest» для проведения испытаний на стойкость к СКРН по стандарту NACE TM0177, метод А

Испытательный раствор (тестовый раствор А по NACE TM 0177) состоял из 5% NaCl и 0,5% CH₃COOH, растворенных в дистиллированной или деионизированной воде. Раствор был насыщен сероводородом, концентрация которого превышала 2350 мг\л., рН в начале испытания составлял ~ 3,3 ед, рН, в конце испытаний составлял 3,6-3,8 ед. До добавления H₂S раствор продувался особо чистым (ОСЧ) газообразным азотом для удаления кислорода.

Испытания проводились следующим образом: сначала подготавливалась коррозионная модельная среда, затем измеренный и очищенный образец помещался в установку для испытаний, после чего образец нагружался до требуемого уровня и фиксировалось полученное значение. Нагрузка, рассчитывалась по формуле 2.4:

$$P = \sigma_{0,2} S \sigma_{th}, \quad (2.4)$$

где: P - нагрузка на образец, кгс;

S - площадь рабочего сечения образца, мм²;

$\sigma_{0,2}$ - предел текучести, кгс/мм²,

σ_{th} - коэффициент пороговой нагрузки.

Испытания проводились на цилиндрических образцах с диаметром расчетного участка $6,35 \pm 0,13$ мм и длиной расчетной части 25,4 мм. После размещения образцов в ячейке вся установка проверялась на герметичность, после чего проводилась продувка (дэаэрация) раствора и ячейки с образцом инертным газом. По окончании продувки модельного раствора производилось передавливание в ячейку с образцом коррозионного раствора, после чего снова подключалась продувка ячейки с модельным раствором. После завершения дэаэрации ячейка насыщалась сероводородом. Нужная концентрация сероводорода поддерживалась пропусканием через ячейку H_2S . Длительность испытаний составляла 720 часов.

Испытания прекращалось либо при разрушении образца, либо по истечении 720 часов (что наступит раньше). Разрушением является полное разделение образца на части, либо наличие трещин на расчетном участке образца, видимых при 10-кратном увеличении после 720-часового испытания. Чтобы определить, являются ли трещины на расчетном участке образца свидетельством коррозионного растрескивания, могут применяться практики исследования с применением металлографии, растровой микроскопии или механических испытаний. Если подтвердилось, что причиной возникновения трещин не является коррозионное растрескивание, то образец выдержал испытание. В случае, если полное разделение образцов происходило в захватах нагрузочного

устройства, либо образцы разрушались по недопустимым дефектам металлургического производства, то такие результаты не учитывались.

2.2.9.3 Оценка критического коэффициента интенсивности напряжений в вершине коррозионной трещины $K_{I_{SSC}}$ по стандарту NACE TM0177 (метод Д)

Метод Д, по стандарту NACE TM 0177 [127], предназначен для определения величины критического коэффициента $K_{I_{SSC}}$. Испытания проводились на образцах в виде двухконсольной балки (ДКБ), толщиной 6,35 мм (рисунок 2.6 – рисунок 2.7). Для создания нагрузки на образец применялся двусторонне заточенный клин, который был изготовлен из того же материала, что и сам образец ДКБ. Толщина клина выбиралась в зависимости от предела текучести испытываемого образца, что прописано в стандарте NACE TM 0177.

Метод D не зависит от неопределенности, связанной с питтинговой коррозией и/или зарождением трещины, поскольку каждый корректно испытанный образец имеет трещину. Данный метод не зависит от оценки наличия или отсутствия разрушения и не требует много времени и больших затрат.

Испытательная среда (тестовый раствор А, по NACE TM 0177) состояла из 5% NaCl и 0,5% CH₃COOH. Среда была насыщена сероводородом, концентрация которого превышала 2350 мг\л., рН раствора в конце испытаний составлял 3,6-3,8 ед. До добавления H₂S раствор продувался газообразным азотом (ОСЧ) для удаления кислорода.



Рисунок 2.6 – Образец ДКБ, нагруженный клином



Рисунок 2.7 – Образец ДКБ, после испытаний

Данный стандарт устанавливает следующий алгоритм действий: сначала очищенные и обезжиренные образцы замерялись, затем на них наносилась начальная усталостная трещина. После этого образцы нагружались с помощью заранее подобранных клиньев на нужную глубину (заданную стандартом). Далее проводились 14-дневные испытания в герметичной емкости с модельным раствором А по NACE TM0177, в которой были размещены нагруженные образцы. Испытательная среда (раствор) была насыщена сероводородом. По завершению испытаний образцы извлекались, очищались и высушивались. Затем образцы нагружались на разрывной испытательной машине с удалением клина, и записывалась диаграмма нагружения. Коэффициент интенсивности напряжений (K_{Issc}) считывался по формуле (2.5):

$$K_{Issc} = \frac{P \cdot a \left(2\sqrt{3} + 2,38 \frac{h}{a} \right)}{B \cdot h^{3/2}} \cdot \left(\frac{B}{Bn} \right)^{1/\sqrt{3}}, \quad (2.5)$$

где:

P – измеренная нагрузка в образце с подросшей трещиной;

a – длина трещины;

h – высота каждой консоли;

B – толщина образца;

Bn – толщина перемычки.

2.2.9.4 Коррозионные испытания по стандарту NACE TM0284 на стойкость металла труб к водородному растрескиванию (ВР)

Данная методика [128] определяет процедуру испытаний для оценки стойкости трубных сталей к коррозионному растрескиванию, вызванному водородом, в среде, содержащей сероводород. Процедура испытаний заключается в том, чтобы подвергнуть ненапряженные испытываемые образцы воздействию агрессивной модельной среды (раствор А, по NACE TM0284, по составу аналогичен раствору А по NACE TM0177). После чего, оцениваются коэффициенты длины и толщины трещин. Трещины, как правило, возникают и распространяются по неметаллическим включениям.

От каждой трубы было изготовлено по три продольных образца. Каждый образец для испытаний должен был быть длиной $100\pm\text{мм}$ и шириной $20\pm\text{мм}$. Толщина варьировалась в зависимости от толщины стенки трубы и дальнейшей шлифовки и устанавливалась максимально возможная. После изготовления образцы обезжировались и высушивались.

Испытания проводились в специально подготовленной установке в течение 96 часов (рисунок 2.8). В качестве вспомогательного оборудования использовались микроскоп МБС-10 с оптической головкой ОГМЭ-ПЗ и оптический микроскоп GX51 фирмы Olympus.

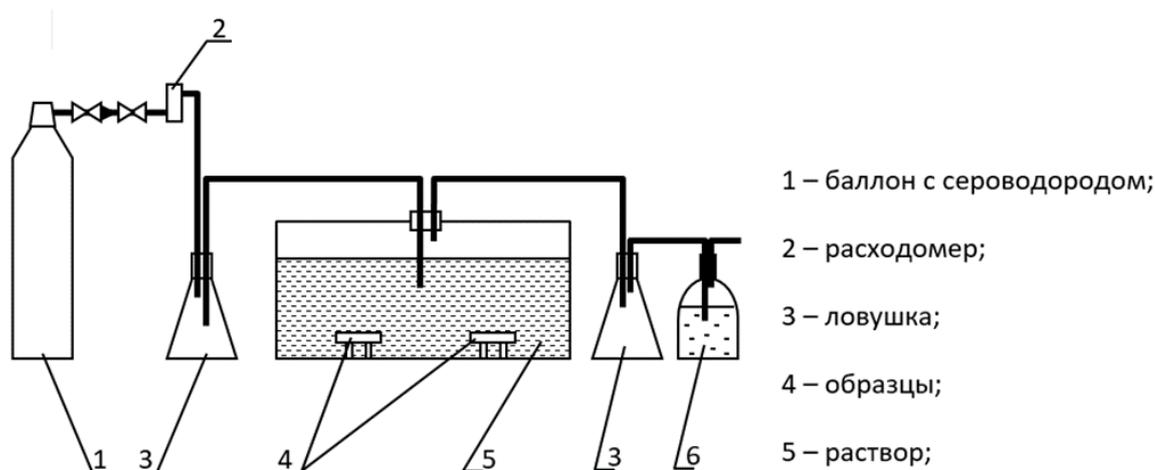


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение установки для проведения испытаний на стойкость к ВР.

Стандарт *NACE TM0284* определяет следующий порядок действий: после деаэрации испытательной емкости образцы помещались в модельный раствор, насыщаемый сероводородом, и выдерживались там 96 часов. Под воздействием раствора металл насыщался водородом; возникала возможность образования трещин по всей его по всей своей толщине. После завершения испытаний образцы извлекались из емкости, промывались и сушились. Затем из них изготавливались по три металлографических шлифа. Размеры трещин (в случае их возникновения) определялись с помощью оптического микроскопа, согласно рисунку 2.9. В рассмотрение не принимались трещины, расположенные ближе, чем на 1 мм к поверхности. Трещины, расположенные ближе, чем 0,5 мм друг от друга, рассматривались, как одна.

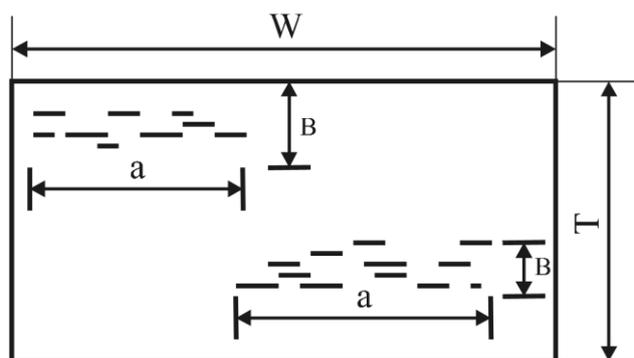


Рисунок 2.9 – Схема замера трещин ВР

Рассчитывались следующие коэффициенты:

- коэффициент чувствительности к растрескиванию (2.6)

$$CSR = \frac{\sum(a \cdot b)}{W \cdot T} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

- коэффициент длины трещины (2.7)

$$CLR = \frac{\sum a}{W} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

- коэффициент толщины трещины (2.8)

$$CTR = \frac{\sum b}{T} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

где: a - длина трещины; b - ширина трещины; W - ширина образца; T - толщина образца.

Коэффициенты CSR, CLR, CTR рассчитывались для каждого разреза; после чего высчитывалось среднее значение для каждого образца.

2.2.10 Промысловые испытания труб

Оценить коррозионную стойкость труб в CO₂-содержащих средах в лабораторных условиях на настоящий момент трудно в связи с отсутствием общепринятой методики. Данные, полученные в разных лабораториях могут существенно отличаться и не всегда отражать настоящие условия эксплуатации. Наиболее показательными являются промышленные испытания, когда трубы монтируют в байпасную (обводную) линию действующего трубопровода, что позволяет приблизить условия испытаний к условиям реальной эксплуатации.

Для проведения испытаний было выбрано Приобское месторождение, расположенное в западной Сибири, которое характеризуется высокой агрессивностью среды и повышенной удельной аварийностью нефтепромысловых труб.

Наличие таких факторов, как содержание CO₂, высокая обводненность и минерализация транспортируемой среды, а также наличие значительного количества H₂S и Cl⁻ дало возможность оценить характер и особенности проявления CO₂-коррозии.

В качестве места для проведения испытаний был выбран участок действующего нефтепровода, параллельно с которым была построена байпасная линия. Схема байпаса приведена на рисунке 2.10.

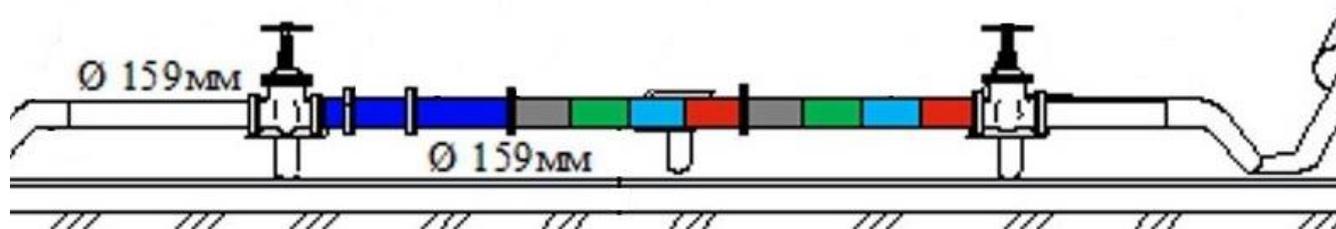


Рисунок 2.10 – Схема байпасной линии в составе действующего нефтепровода.

В работе [129] детально описаны методики, проведения ОПИ.

Длительность промысловых испытаний составила два года. По завершению испытаний катушки демонтировались, разрезались и очищались от нефтяных отложений. Далее необходимо было оценить состояние внутренней поверхности труб (размер и глубину коррозионных язв, характер их распределения по периметру, состав и толщину слоя продуктов коррозии). Для этого был проведен комплекс исследований:

- визуальный осмотр состояния наружной и внутренней поверхностей труб;
- анализ коррозионного утонения стенок труб и определение скорости общей коррозии проводились на основании данных ультразвукового толщиномера «Булат 2». Для этого перед ОПИ на поверхности образцов труб была нанесена сетка замеров. Измерения до и после эксплуатации были проведены в 3-х параллельных плоскостях по длине образцов. В каждой плоскости они выполнены в 8-и точках по окружности трубы через 45°.

- глубина коррозионных язв оценивалась с применением индикатора часового типа «ИЧ-10» (по ГОСТ 577) в соответствии с методикой, изложенной в инструкции по эксплуатации прибора;

- продукты коррозии, образовавшиеся на внутренней поверхности стенки патрубков, анализировались на металлографических шлифах с применением растрового электронного микроскопа фирмы “Philips” оборудованном EDS анализатором «EDAX»;

- фазовый состав продуктов коррозии определялся с помощью рентгеновского дифрактометра «Дрон-3»;

- анализ приповерхностного слоя труб, контактирующего с транспортируемой средой, проводился методом послойной перешлифовки параллельно внутренней поверхности труб.

Выводы по главе 2

1. Изучение изменения скорости коррозии во времени на основе лабораторных и промышленных (байпасных) испытаний дает наиболее полное представление о характере коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб.

2. Примененные методы исследований и испытаний позволяют получить достаточно полную информацию о эволюции структуры и изменении механических и коррозионных свойств речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска, на основе которых можно подобрать режимы термической обработки, обеспечивающие сочетание высоких механических свойств и коррозионной стойкости трубных сталей.

ГЛАВА 3

КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В АГРЕССИВНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ [130, 131]

3.1 Промысловые испытания

Агрессивность среды, значительное влияние на которую оказывают применяемые методы интенсификации добычи нефти, непосредственно влияет на процессы коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб, особенно на её локальные формы (такие как язвенная, питтинговая, канавочная и другие), что приводит к увеличению частоты отказов нефтепромысловых трубопроводных систем. Одной из самых распространённых причин разрушения технологического оборудования для добычи нефти и газа в России (Западная Сибирь, Восточная Сибирь, Поволжье и др.) является углекислотная коррозия [41, 42].

Оценить коррозионную стойкость труб в CO_2 -содержащих средах в лабораторных условиях на настоящий момент крайне сложно в связи с отсутствием общепринятой методики (испытания, проведенные в разных лабораториях трудно сравнимы между собой). Тем не менее, углекислотная коррозия является серьезной угрозой, так как может вызвать аномально быстрое образование язв в металле нефтегазопроводных труб. Учитывая это, необходимо провести испытания на возможность использования труб из указанных в главе 2 марок сталей в средах, содержащих CO_2 , в реальных условиях (в байпасах).

Для проведения испытаний был выбран испытательный полигон, расположенный на Приобском месторождении в западной Сибири, среды которого характеризуются повышенным парциальным давлением CO_2 , минерализацией и содержанием хлорид-ионов (таблица 3.1) [131]. Хлориды значительно усиливают процессы углекислотной коррозии [41], а при их присутствии вместе с высоким содержанием CO_2 , высокими минерализацией и

обводнённости среды обеспечивают весьма жёсткие условия эксплуатации и испытаний нефтепромысловых труб.

Таблица 3.1 – Характеристики транспортируемой среды

Температура °С	H ₂ O %	P _{max} кПа	Парциальное давление CO ₂	рН	Концентрация в воде H ₂ S	Ионный состав водной фазы						
						Ca ²⁺	Mg ²⁺ +	K ⁺ Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Минерализация
			мг/л									
56	86	1200	103,2	5,9	20	0,75	0,12	18,4	27,0	0,77	1,37	48,3

Испытания проводились в течение 24 месяцев. Испытываемый полигон состоял из действующего нефтепровода, состоящего из труб Ø159x8 мм из стали 09Г2С. Внутриплощадочные трубопроводы были переоборудованы таким образом, чтобы у линии с испытываемыми катушками (образцами труб) имелся параллельный (шунтирующий) трубопровод. Катушки из сталей 09Г2С, 13ХФА и 08ХМФА были смонтированы в одну линию, внутри обваловки кустовой площадки, в составе действующего нефтепровода. Фото байпасной линии приведено на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Вид испытательного полигона Приобского месторождения Западной Сибири

3.1.1 Входной контроль

Перед испытанием был произведен входной контроль образцов труб (химический состав, металлография, механические и коррозионные свойства), а также неразрушающий контроль толщины стенки труб методом ультразвуковой толщинометрии. Перед оценкой толщины стенки труб на наружную поверхность была нанесена «сетка», по которой в дальнейшем производился контроль изменения толщины трубы.

Химический состав приведен в таблице 2.1.

Механические и коррозионные характеристики, а также параметры структуры исследуемых сталей представлены в таблицах 3.2 -3.4.

Таблица 3.2 – Механические характеристики

Марка стали	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	σ_T/σ_B	Ударная вязкость (МПа) и доля вязкой составляющей (ДВС), %, при температуре испытаний							
					-40 °С		-50 °С		-60 °С		-70 °С	
					KCV	ДВС	KCV	ДВС	KCV	ДВС	KCV	ДВС
13ХФА	592	421	32,4	0,71	231	100	229	100	224	100	203	90
08ХМФА	665	506	20,4	0,76	291	100	288	100	276	100	263	100
09Г2С	520	370	29,0	0,71	257	100	254	100	245	100	217	100

Таблица 3.3 – Результаты коррозионных испытаний

Марка стали	Величина коэффициентов длины и толщины трещин водородного растрескивания по NACE TM 0284		Величина порогового коэффициента интенсивности напряжений при коррозионном растрескивании по NACE TM 0177 (метод D)
	CLR, %	CTR, %	
13ХФА	0	0	41,0
08ХМФА	0	0	37,4

Таблица 3.4 – Металлографические параметры

Марка стали	Микроструктура		Балл неметаллических включений, ГОСТ 1778						
	Номер зерна ГОСТ 5639	Полосчатость ГОСТ 5640, балл	Сульфиды		Оксиды		Силикаты		Нитриды
			С	ОТ	ОС	СХ	СН	СП	Н
13ХФА	10	0	0	1	1	0	0	0	0
08ХМФА	10	0	0	1	0,5	0	0	0	0
09Г2С	7	3	0	2,5	1	0	0	0	0

Трубы, изготовленные из стали марки 09Г2С, прошли нормализацию с температуры 900 °С, что привело к формированию феррито-перлитной микроструктуры. Размер зерен соответствует 6 и 7 номеру по ГОСТ 5639. Контроль структурной полосчатости показал, что вблизи наружной поверхности трубы и в центральных (по толщине стенки) ее участках структурная полосчатость составляет 1,5 и 2,5 балл (по ГОСТ 5640), соответственно. В районе внутренней поверхности выявлена полосчатость феррито-карбидной структуры металла до 3 балла (по ГОСТ 5640). Характерный вид микроструктуры приведен на рисунке 3.2.

Трубы из сталей 13ХФА и 08ХМФА были подвергнуты полной закалке (920°С) + закалке из МКИ (770°С) и дальнейшему высокотемпературному отпуску (600°С). Такая термическая обработка по сравнению с обычной полной однократной закалкой с дальнейшим высоким отпуском обеспечивает более мелкое зерно, большую однородность структуры и более высокие значения пластичности и коррозионной стойкости [132-135]. Данная термическая обработка обеспечила группы прочности К52 – К54. Эти трубы характеризуются повышенными значениями хладостойкости, трещиностойкости (таблица 3.2), и коррозионной стойкости (таблица 3.3).

Микроструктура металла труб из сталей 13ХФА и 08ХМФА идентична и представлена феррито-карбидной структурой (рисунок 3.3 – рисунок 3.4). В структуре просматриваются зерна доэвтектоидного феррита, выделившегося в процессе закалки из МКИ и зерен с феррито-карбидной смесью, сформировавшихся в результате распада бейнитных структур. Доля

дозвтектоидного феррита в структуре составляет ~65%. Карбидные выделения имеют округлую форму и располагаются как по границам, так и внутри ферритных зёрен. Наблюдается частичная рекристаллизация зёрен дозвтектоидного феррита. Структурная полосчатость металла не обнаружена. Размер зёрен стали 13ХФА составляет: дозвтектоидного феррита 10-12 мкм, зёрен ферритно-карбидной смеси менее 17 мкм. Для стали 08ХМФА размер зерна обычно меньше на 15-20%. После высокого отпуска в структуре наблюдается развитие процесса рекристаллизации

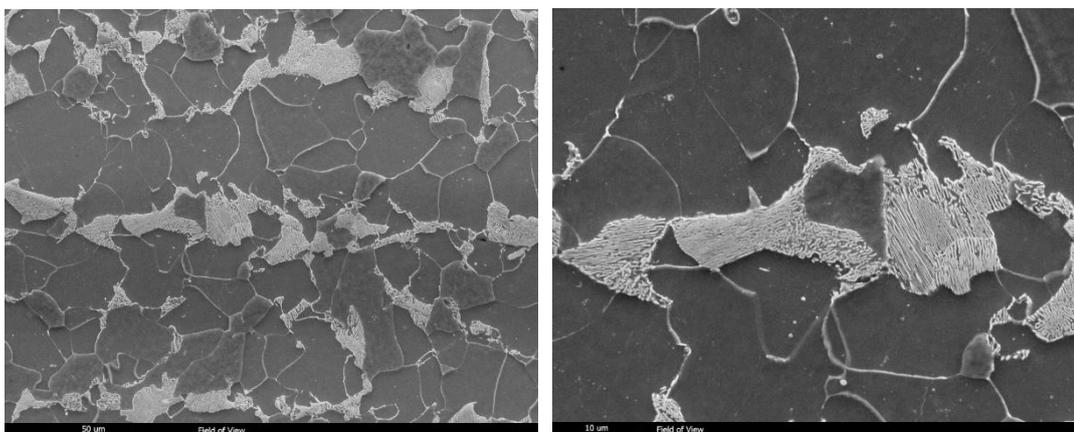


Рисунок 3.2 – Характерный вид микроструктуры металла трубы из стали 09Г2С

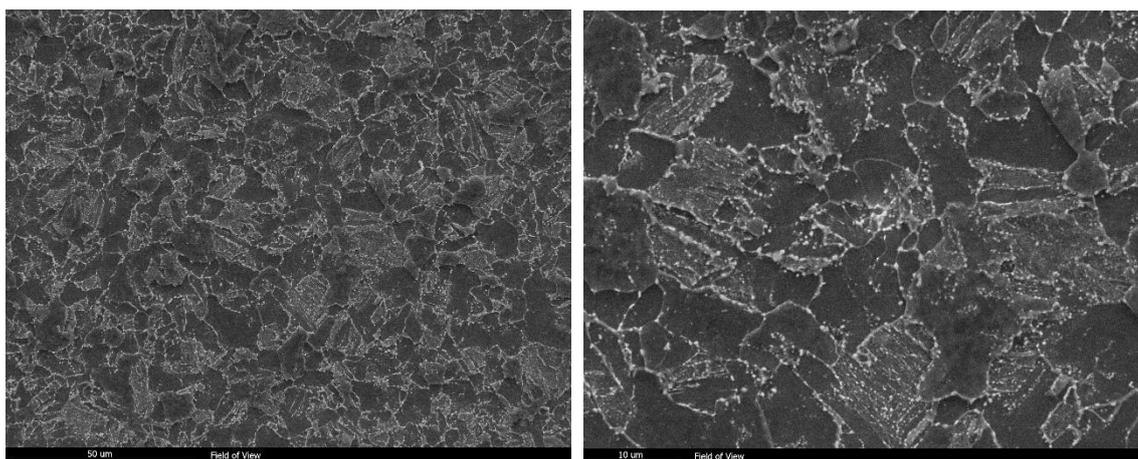


Рисунок 3.3 – Характерный вид микроструктуры металла трубы из стали 13ХФА

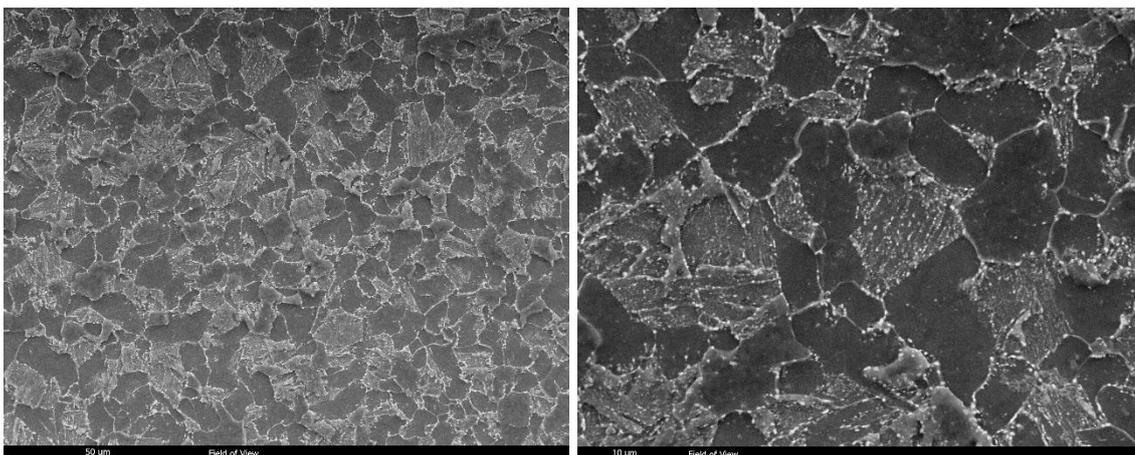


Рисунок 3.4 – Характерный вид микроструктуры металла трубы из стали 08ХМФА

3.2 Результаты исследований труб после промышленных испытаний

По окончании промышленных испытаний катушки были демонтированы и разрезаны вдоль оси (по образующим) для дальнейших исследований.

Проведение анализа общего коррозионного утонения стенки труб в процессе промышленных испытаний осуществлялось с использованием метода ультразвуковой толщинометрии в тех же местах, где проводился входной контроль.

Как говорилось ранее, действующий нефтепровод был построен из труб, изготовленных из стали 09Г2С. Данные трубы подверглись интенсивному коррозионному повреждению внутренней поверхности стенки трубы. Максимальное утонение было выявлено на нижней образующей трубы и составляло более 4 мм, при базовой толщине стенки 8 мм (рисунок 3.5). Максимальная скорость общей коррозии по нижней образующей превышала 1,5 мм/год.



Рисунок 3.5 – Характерный вид внутренней поверхности трубы из стали 09Г2С после 2 лет ОПИ.

Тогда как для труб из сталей 13ХФА и 08ХМФА скорость общей коррозии (максимальная) не превышает 0,39 мм/год (таблица 3.5).

Полученные данные ультразвукового контроля величины утонения стенки и скорости общей коррозии по окружности труб из сталей марок 13ХФА и 08ХМФА представлены в виде схемы на рисунке 3.6 и рисунке 3.7.

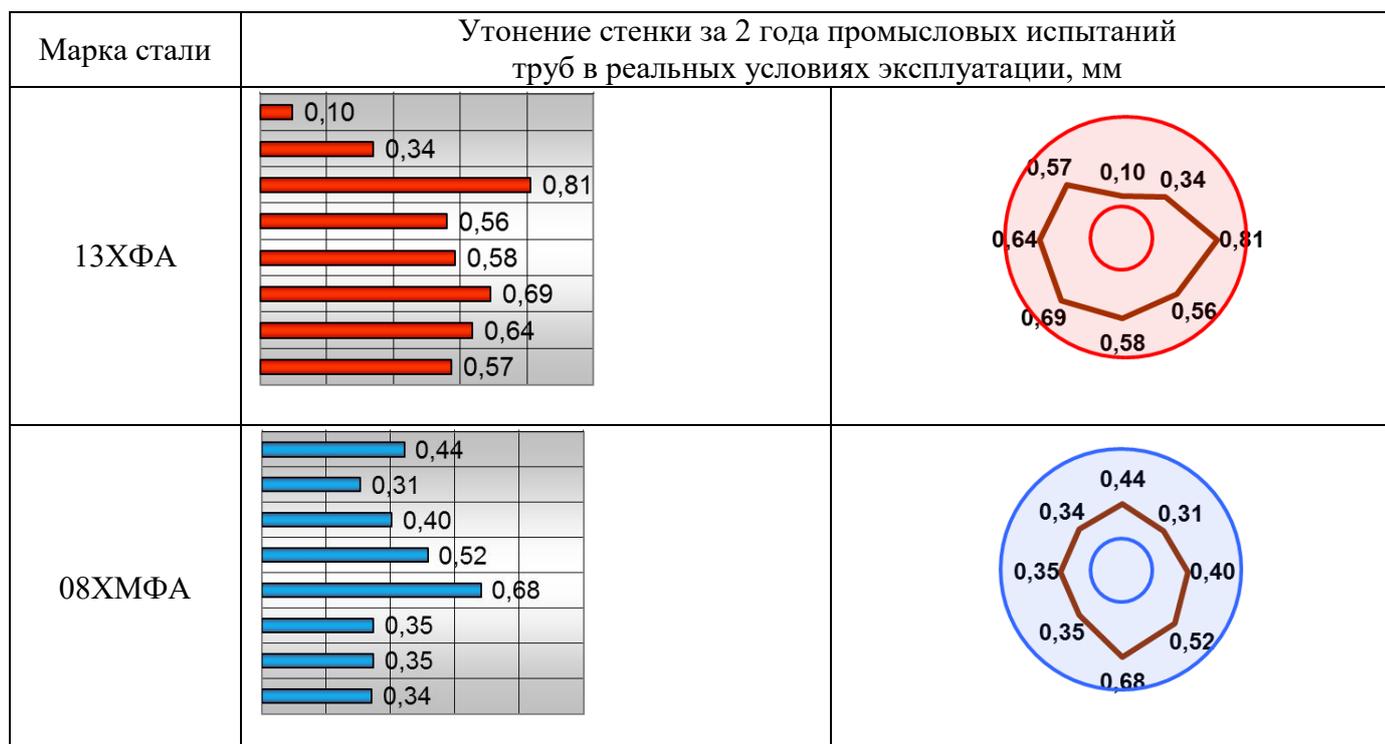


Рисунок 3.6 – Изменение толщины стенки по периметру труб после промышленных испытаний

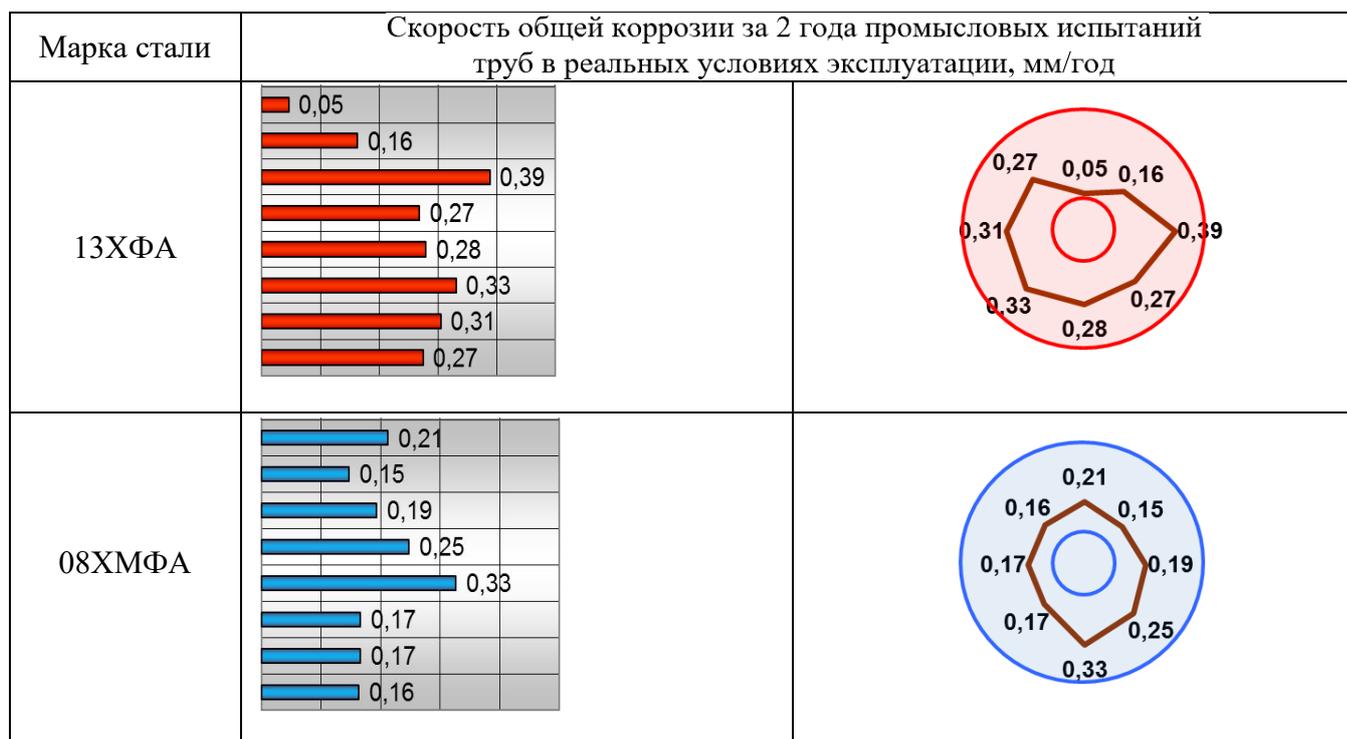


Рисунок 3.7 – Изменение скорости общей коррозии по периметру труб после промышленных испытаний

Таблица 3.5 – Утонение стенки трубы и скорость общей коррозии после 2 лет промышленных испытаний

Марка стали	Величина коррозионного утонения стенки труб, мм		Скорость общей коррозии, мм/год	
	максимальная	средняя	максимальная	средняя
13ХФА	0,81	0,54	0,39	0,26
08ХМФА	0,68	0,42	0,33	0,20

Скорость общей коррозии рассчитана по формуле (3.1).

$$V_{\text{общ.кор.}} = (\Delta t / \tau) \times 365 \text{ сут.}, \quad (3.1)$$

где Δt – разница в толщине стенки трубы до начала эксплуатации и после её завершения, мм;

τ – продолжительность эксплуатации, сут.

Как показывает анализ УЗК контроля, показатели скорости общей коррозии труб из сталей 13ХФА и 08ХМФА имеют схожие значения и для каждого образца не превышают 0,39 мм/год. Разница значений толщины стенки образцов труб

находится в пределах допускаемой основной погрешности ультразвукового толщиномера (0,1 мм).

Более значительные коррозионные повреждения проявляются в локальной (язвенной) форме (рисунок 3.8).

На образце трубы из стали 13ХФА язвы округлой формы расположены по всей внутренней поверхности, сосредоточены близко друг к другу. Наблюдается объединение нескольких язв, диаметр их находится в интервале 5-7 мм, глубина не превышает 1,2 – 1,7 мм.

На трубах из стали марки 08ХМФА язвы меньше по размеру и расположены в виде полос шириной ~ 42 мм вдоль направляющей трубы. Концентрация язв в области нижней образующей трубы несколько выше, диаметр незначительно отличается от диаметра язв на трубах из стали 13ХФА, а их плотность расположения существенно меньше.

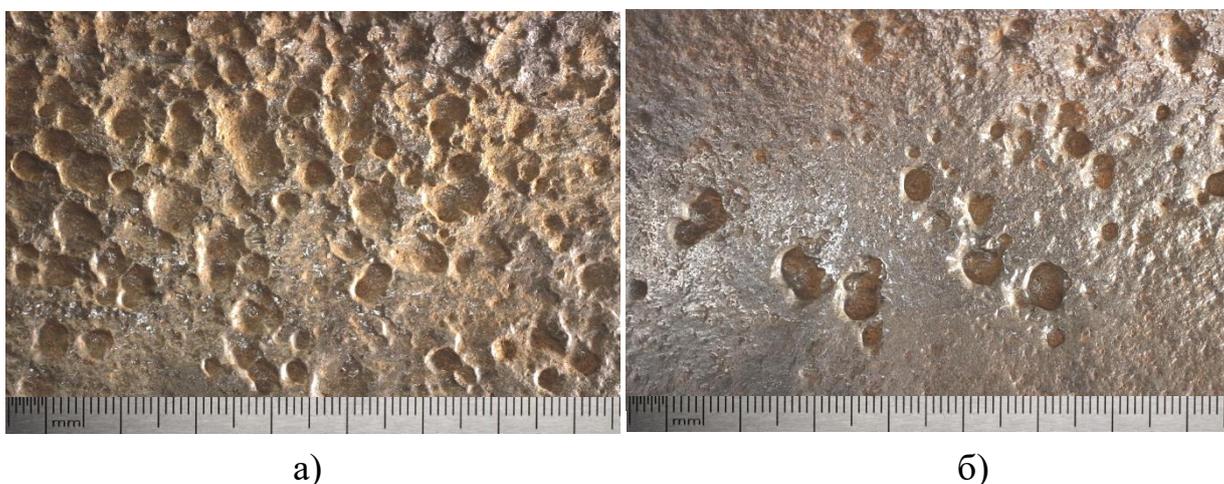


Рисунок 3.8 – Внутренняя поверхность (очищенная от отложений) труб из сталей: а) - 13ХФА и б) - 08ХМФА после 2 лет ОПИ.

Рентгеноструктурный анализ состава продуктов коррозии, образовавшихся после промысловых испытаний на внутренней поверхности образцов труб, показал, что основной фазой являются карбонаты железа (FeCO_3). Следовательно, преобладающим механизмом коррозионного разрушения нефтегазопроводных

труб является углекислотная коррозия. На рисунке 3.9 представлена характерная дифрактограмма фазового состава продуктов коррозии.

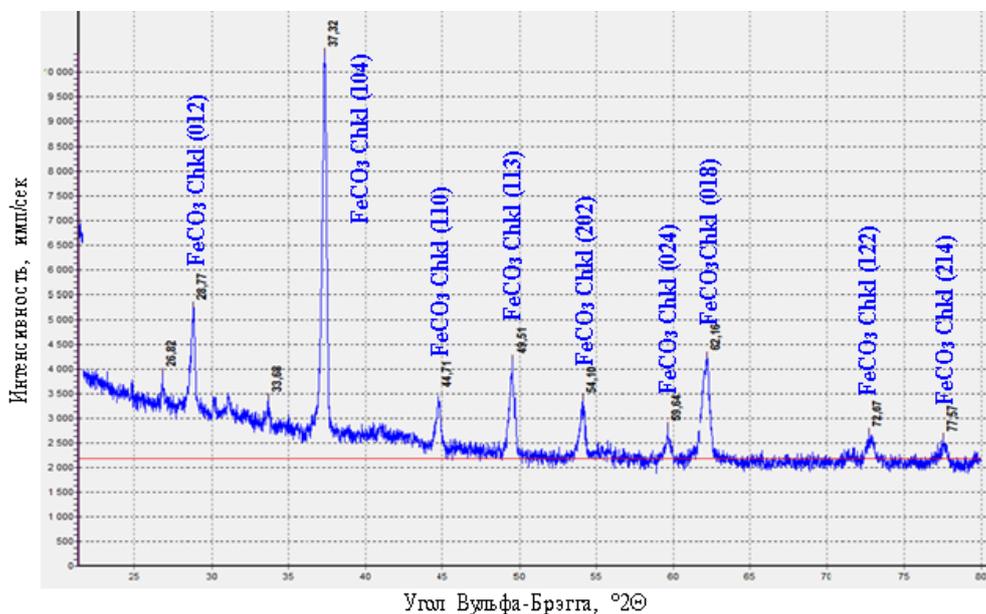


Рисунок 3.9 – Характерная дифрактограмма фазового состава продуктов коррозии после промышленных испытаний.

В продуктах коррозии, помимо FeCO_3 , присутствует определенное количество легирующих элементов таких как Cr, Si, Mo в виде гидратированных соединений. Концентрация хрома в продуктах коррозии в 5-9 раз выше (рисунок 3.11), чем в составе стали, как это показано в работах [133, 136]. Карбидная фаза сталей не взаимодействует с агрессивными нефтепромысловыми средами и переходит в продукты коррозии, сохраняя расположение карбидов. Формируется слой продуктов коррозии со сложным составом и структурой, который минимизирует доступ агрессивной среды к металлу трубы.

В ходе эксплуатации возникает баланс между формированиями и разрушениями защитного слоя, что влияет на интенсивность коррозионного разрушения металлических труб. Условно можно выделить три вида структурно отличающихся слоев: нижний, плотный слой, прилегающий к металлу трубы (I), средний слой (II), содержащий большое количество разнонаправленных

несплошностей и трещин, и верхний (III), легко-отслаивающийся слой (рисунок 3.10).

Характерными особенностями нижнего слоя (I слой) являются его повышенная плотность, хорошая адгезионная связь с металлом трубы, повышенное относительно основного металла содержание хрома и кремния, повышенная концентрация кислорода. Микроструктура нижнего коррозионного слоя наследует структуру металла: отчетливо просматривается структура карбидов железа, которые обладают большей химической стойкостью относительно ферритной матрицы и потому при коррозионном растворении матрицы карбидная составляющая остается в продуктах коррозии, при этом карбиды сохраняют свое расположение.

Кроме того, помимо общей наблюдается значительное проявление локальной коррозии, распространяющейся на глубину до 2 мм (рисунок 3.10). Необычной является форма проявления этой коррозии, когда коррозионные повреждения имеют различную форму и случайным образом разбросаны в виде отдельных фрагментов в верхних слоях. В микроструктуре (рисунок 3.10в) не наблюдается очевидного взаимодействия фрагментов коррозионного разрушения с агрессивной средой.

Процесс локальной ускоренной коррозии происходит из-за циклического формирования и удаления коррозионных продуктов на конкретных участках металла, подверженного коррозии. Образовавшиеся под этими продуктами участки выступают в роли анодов, в то время как сами продукты коррозии выполняют функцию катодов. Это создает условия для появления на поверхности металла активных коррозионных макропар, которые быстро растворяют аноды [137, 138].

Кинетику процесса определяют факторы, которые приводят к разрушению слоя продуктов коррозии. Одним из таких факторов, способствующих ускоренному разрушению продуктов коррозии и возникновению локальных форм ускоренного коррозионного разрушения является высокое содержание ионов хлора в транспортируемой среде. Действие хлора связывают с гидролизом

соединения FeCl_2 , что приводит к подкислению среды на анодных участках и ускоренному растворению в этих местах продуктов коррозии [41].

На трубах из сталей 13ХФА и 08ХМФА химический состав продуктов коррозии идентичен и состоит преимущественно из железа, кислорода и повышенного содержания, относительно матрицы металла, хрома и кремния. Аналогичность состава продуктов коррозии говорит о том, что механизм коррозионных процессов идентичен, и что расположение отдельных коррозионных фрагментов является результатом проявления углекислотной коррозии. Хлор находится на границе раздела «металл-продукты коррозии», особенно в коррозионных язвах (рисунок 3.11 – рисунок 3.13). Особенность его расположения проявляется в наличии ярко выраженных тонких прослоек, глубоко внедряющихся в окружающий металл (рисунок 3.11 и рисунок 3.12). Такое расположение и воздействие хлора, по-видимому, обусловлено тем, что хлор имеет большой атомный радиус ($R_{\text{Cl}}=1,40\text{Å}$ и $R_{\text{Fe}}=1,26\text{Å}$), не растворяется в железе и концентрируется на поверхности металла, образуя хлориды железа, которые хорошо растворяются и вымываются коррозионной средой.

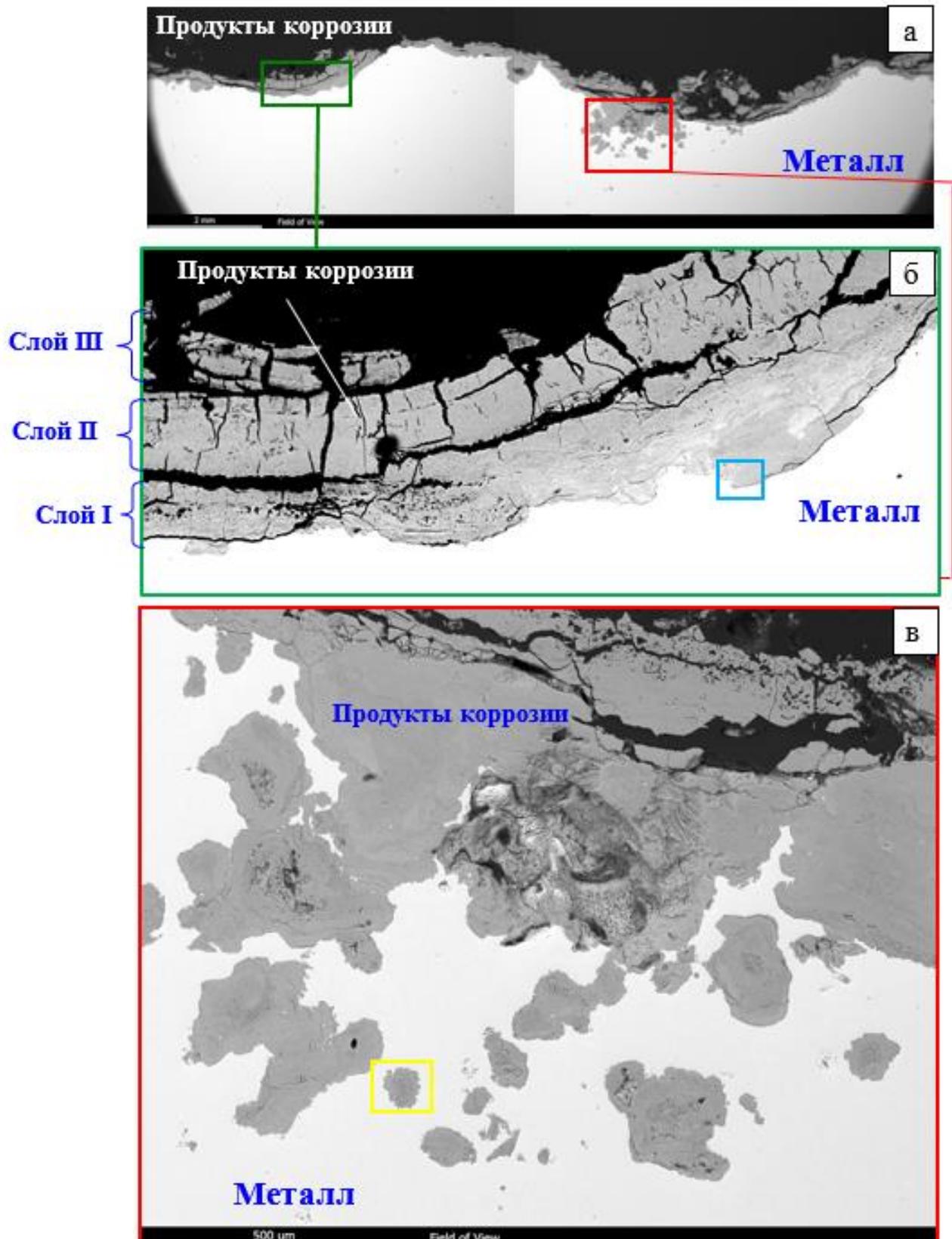


Рисунок 3.10 – Коррозионное повреждение и продукты коррозии труб из стали 13ХФА: а – общий вид; б – участок общей коррозии; в – участок ускоренной локальной коррозии

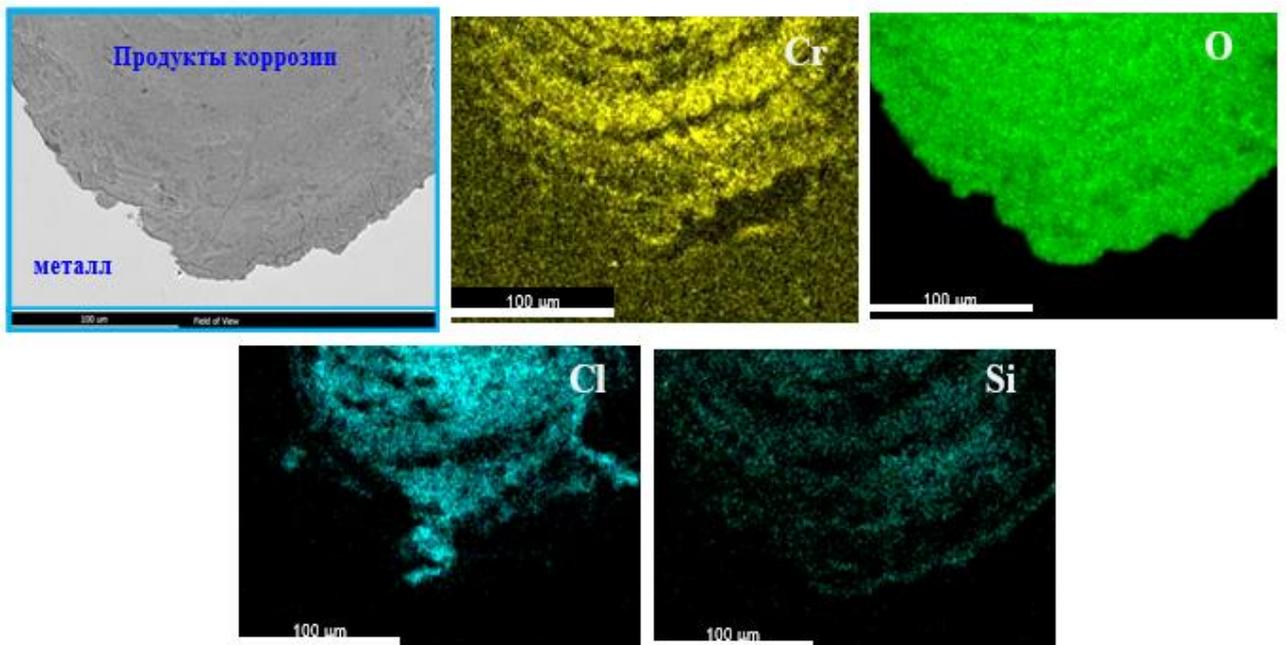
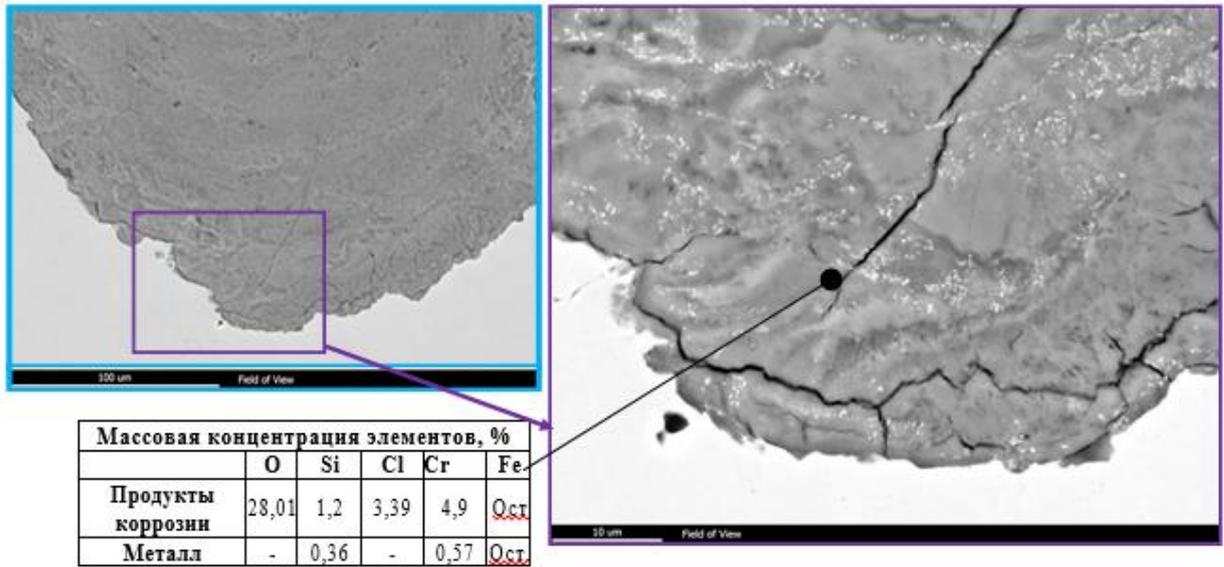


Рисунок 3.11 – Микроструктура и химический состав продуктов коррозии в характеристическом рентгеновском излучении (область общей коррозии).

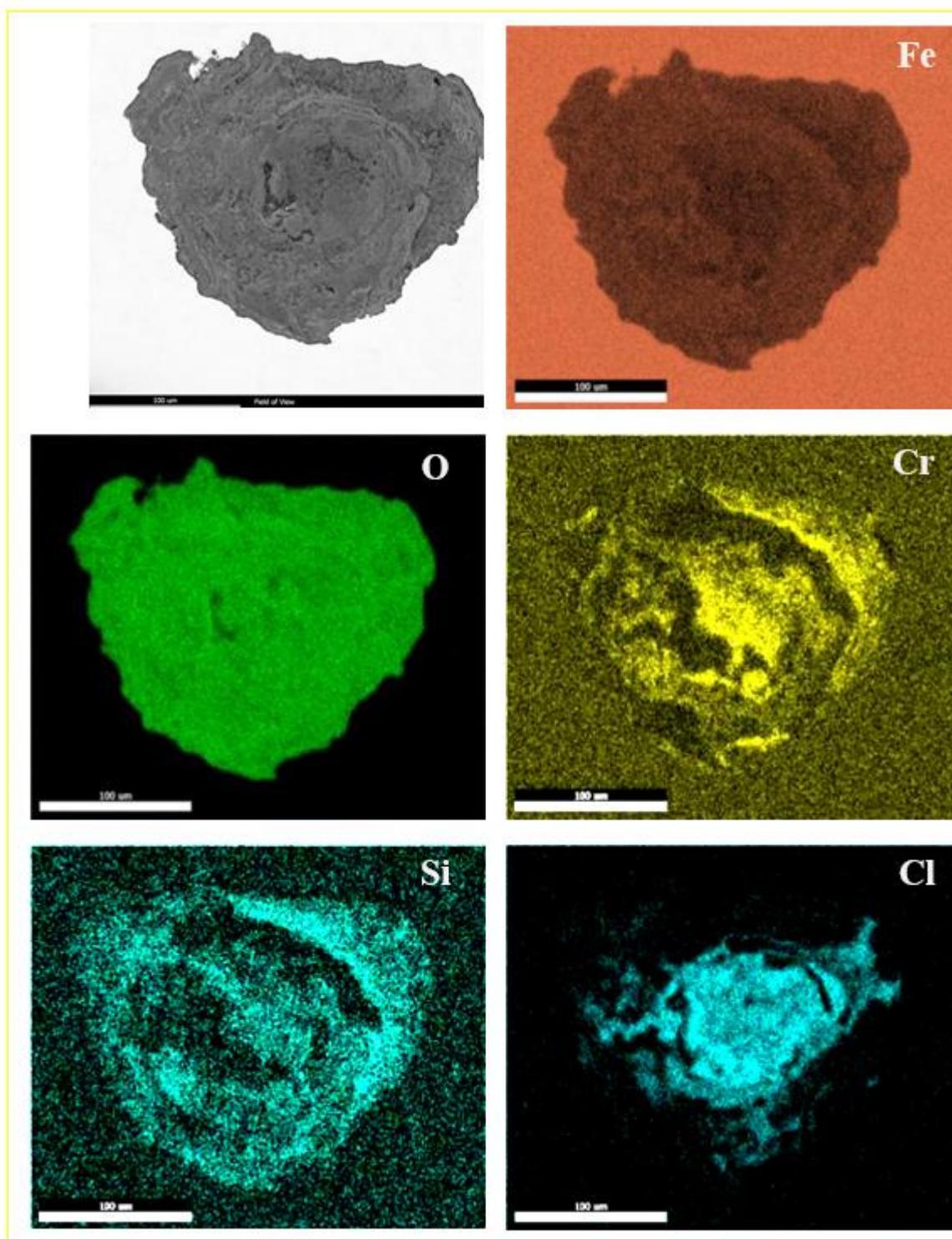


Рисунок 3.12 – Микроструктура и химический состав продуктов коррозии в характеристическом рентгеновском излучении (один из фрагментов локальной коррозии)

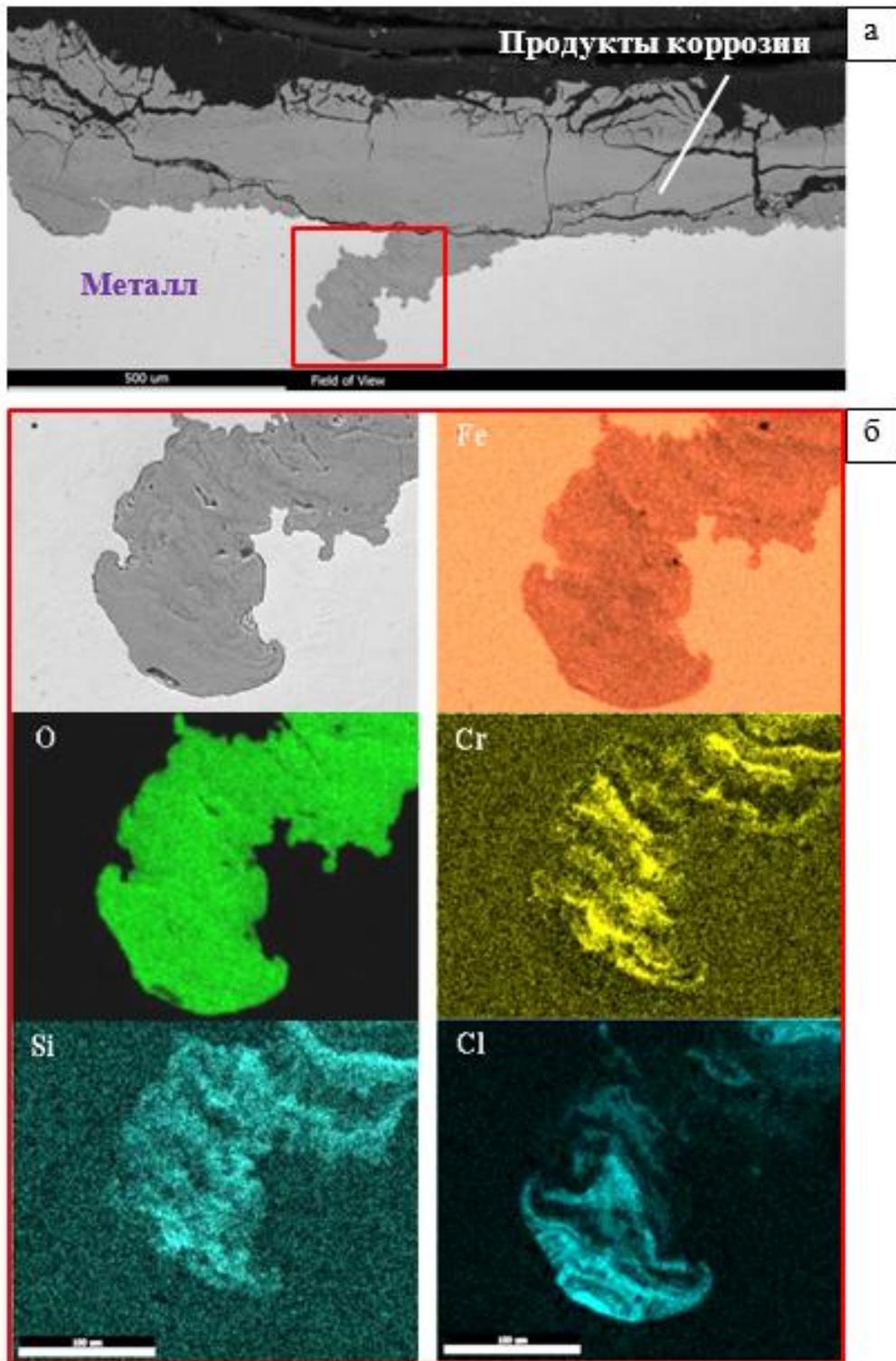


Рисунок 3.13 – Микроструктура и химический состав продуктов коррозии в характеристическом рентгеновском излучении: а) – общий вид; б) – состав на одном из участке локальной коррозии

Для изучения геометрических особенностей локального коррозионного разрушения по толщине трубы был использован метод последовательной сошлифовки тонких поверхностных слоев, параллельно внутренней поверхности трубы.

На рисунке 3.14 представлен участок поверхности с коррозионными язвами и их изменение по форме и геометрическому расположению по мере удаления вглубь металла трубы. Следует отметить следующие особенности изменения коррозионных повреждений: вокруг крупных язв появляются более мелкие, отдельные коррозионные фрагменты исчезают и возникают новые мелкие фрагменты в других местах. Основные язвенные каналы, направлены вглубь металла, имеют многочисленные ответвления в виде более мелких каналов, соединяющие основные каналы, а в некоторых местах опережающие по скорости роста основные крупные язвенные повреждения. На рисунке 3.15 приведено схематическое изображение вида коррозионных повреждений при локальной CO_2 -коррозии, обусловленной ионами хлора. Построение сечений приповерхностного слоя в направлениях параллельном и перпендикулярном внутренней поверхности трубы, позволило получить объёмный вид происходящих повреждений. Такой фрактографический анализ вида и поверхности образовавшихся полостей даёт дополнительную информацию о механизме происходящего разрушения. Необходимо отметить более интенсивное образование язв на стенке в области нижней образующей трубы.

Следовательно, значительная концентрация ионов хлора (27,0 г/л) в средах нефтяных месторождений, содержащих углекислый газ, будет способствовать ускорению процессов CO_2 -коррозии и ее развитию в более локализованную и агрессивную форму, при которой происходит объединение нескольких язв и приводит к образованию протяженных каналов – так называемых «червоточин». Воздействие остатков кислотных растворов (преимущественно соляных) на систему нефтесбора после проведения геолого-технологических мероприятий на скважинах также может привести к локальному ускорению процессов коррозии.

Как следствие, защитный слой продуктов коррозии на поверхности трубы разрушается, образуя хлорид железа.

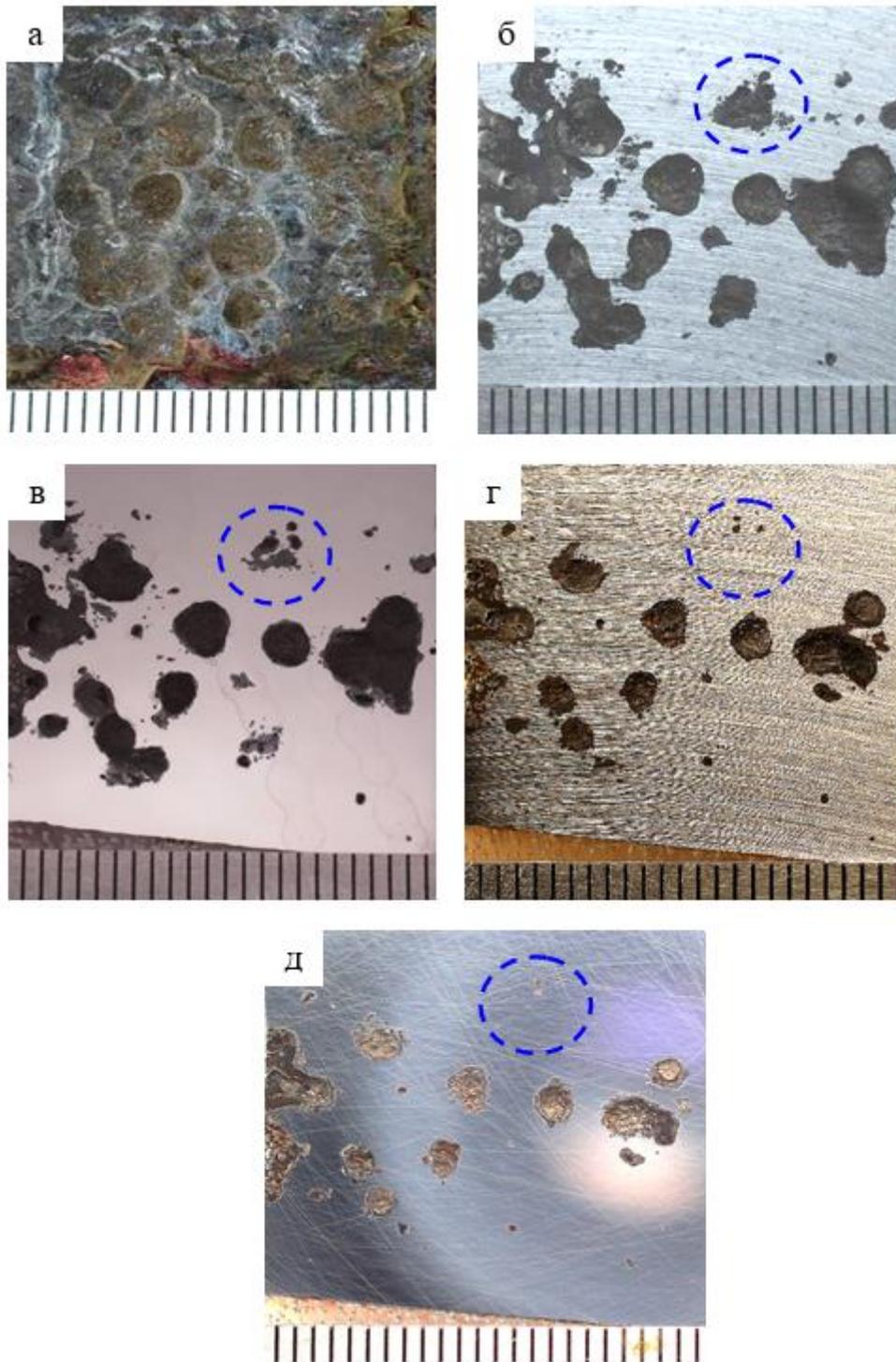


Рисунок 3.14 – Изменение повреждаемости при локальной коррозии по глубине приповерхностного слоя труб из стали 13ХФА: а – внутренняя поверхность трубы; сечение металла на следующем расстоянии от поверхности: б – 0,2 мм; в – 0,5 мм, г – 0,7 мм, д – 0,8 мм

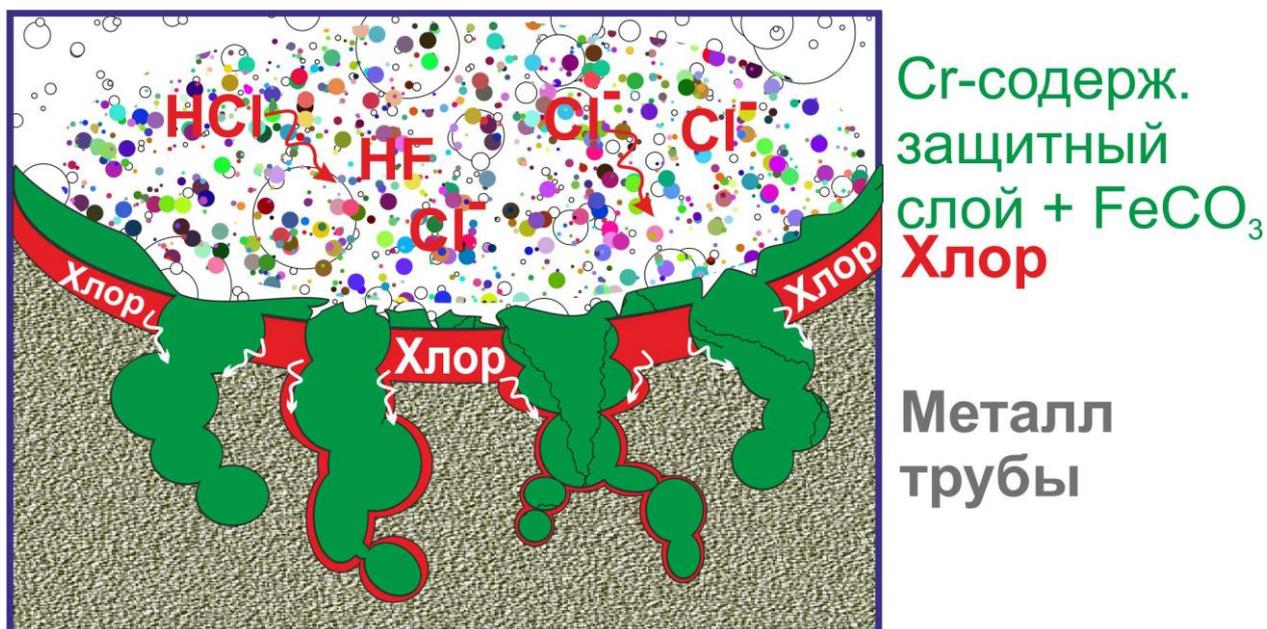


Рисунок 3.15 – Схематический вид коррозионных повреждений труб при локальной углекислотной коррозии в средах с высоким содержанием ионов хлора

Сталь 13ХФА легированная хромом и ванадием, обладает достаточно высокой стойкостью к CO₂-коррозии. Однако, при длительной эксплуатации защитный слой разрушается. Возникают несплошности, поры. Карбиды хрома объединяются в скопления, расположенные параллельно внутренней поверхности трубы. Можно предположить, что хром объединяется при термообработке в спецкарбиды. При этом, он не может способствовать образованию защитных аморфных продуктов коррозии. Карбиды хрома инертны в CO₂-содержащей среде. В этой связи, для повышения коррозионной стойкости стали целесообразно понизить концентрацию углерода, а хром оставить в твердом растворе железа, при этом важно подобрать такой химический состав стали, чтобы получить для трубы группу прочности не ниже чем К52.

Выводы по главе 3

1. Ионы хлора в местах своей концентрации на границе раздела металл-продукты коррозии вызывают интенсивное коррозионное разрушение. Скорость локальной коррозии более чем в четыре раза превышает скорость общей коррозии.

2. Коррозионные повреждения при локальной углекислотной коррозии имеют сложную объёмную конфигурацию, состоят из многочисленных протяженных каналов и названы «червоточной» коррозией.

3. По увеличению стойкости к углекислотной коррозии в средах с высоким (27,0 г/л) содержанием ионов хлора исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 09Г2С → 13ХФА → 08ХМФА. Сталь 09Г2С из-за интенсивного коррозионного разрушения практически не пригодна к работе в углекислотной среде. Сталь 08ХМФА, с более низким углеродом и дополнительно легированная молибденом, менее подвержена локальной коррозии.

4. Повышению коррозионной стойкости способствует снижение концентрации углерода, и наличие хрома в твердом растворе железа.

5. Стали 13ХФА и 08ХМФА выбраны для дальнейшей доработки с целью получения высоких механических и коррозионных характеристик.

ГЛАВА 4

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БЕСКАРБИДНОГО РЕЕЧНОГО БЕЙНИТА С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА [139]

В последние годы при производстве нефтяных труб углеродистые стали были заменены на низкоуглеродистые низколегированные стали с бейнитной закаливаемостью, что привело к существенному повышению эффективности работы нефтегазопроводных систем скважин [5, 42]. Однако, согласно статистике, частота отказов в нефтепромысловых трубопроводных системах продолжает значительно превышать допустимые нормы [50]. Необходимо продолжать работу над обеспечением стойкости низколегированных сталей к коррозионно-механическому разрушению в нефтепромысловых средах.

Наиболее рациональным решением этого вопроса является использование сталей с бейнитными структурами, обладающими уникальным сочетанием высоких прочностных и пластических характеристик. Требуются надежные представления о механизмах и динамике коррозионно-механического разрушения бейнитных структур в агрессивных нефтепромысловых средах. Если процессы формирования структуры и свойств бейнитных сталей относительно подробно представлены в литературе [3, 5, 24, 27, 30, 140, 141, 142], то взаимосвязь между морфологией бейнитных структур и их стойкостью к коррозионно-механическому разрушению практически не изучены.

4.1 Формирование структуры и свойств низкоуглеродистого бейнита в стали 08ХФА

Исследования изменения структуры, механических характеристик и коррозионной стойкости с ростом температуры отпуска проводились на стали

08ХФА. По химическому составу (таблица 2.1) она соответствует распространенной стали 13ХФА, но содержит пониженную концентрацию углерода (0,05-0,09 вес.%), что исключает перитектическое превращение при кристаллизации, соответственно уменьшая вероятность образования горячих трещин, а также повышает коррозионную стойкость.

На рисунке 4.1 приведена термокинетическая диаграмма (ТКД) распада переохлажденного аустенита. Критические точки $A_{c1} = 745^{\circ}\text{C}$, $A_{c3} = 920^{\circ}\text{C}$. Видно, что формирование бейнита происходит в широком диапазоне скоростей охлаждения и заканчивается при $15^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

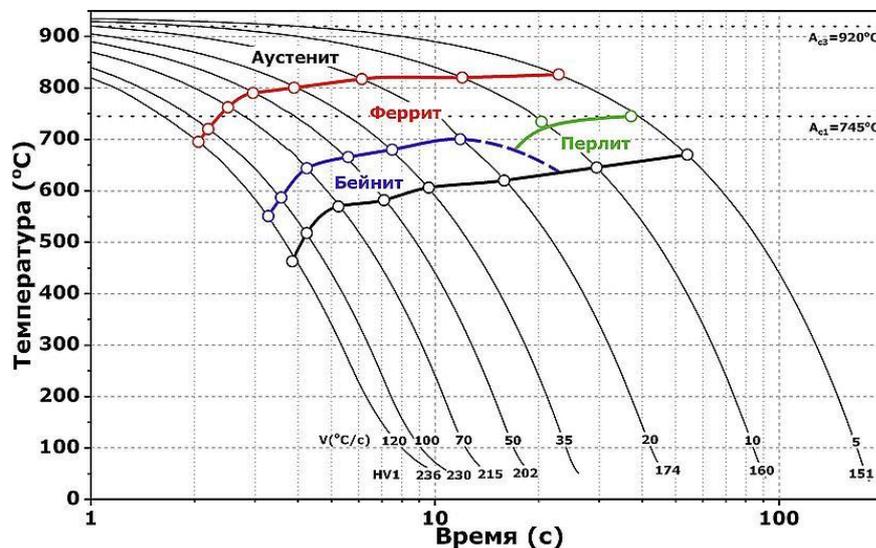


Рисунок 4.1 – Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали 08ХФА

Кривая прокаливаемости, определенная методом торцевой закалки приведена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Кривая прокаливаемости

Максимальная твердость вблизи торца образца (на удалении ~1-2мм) составляет 310HV, что соответствует скорости охлаждения более 120°С/сек по ТКД. На расстоянии около 10 мм от торца, твердость снижается и находится на уровне 200HV, что соответствует 50°С/сек по ТКД. Таким образом, сталь 08ХФА обладает достаточно высокой прокаливаемостью, что обеспечивает прокаливаемость труб с толщиной стенки до 10 мм. Рисунок 4.3 иллюстрирует изменение микроструктуры стали 08ХФА после торцевой закалки. В области, близкой к охлаждаемому торцу, наблюдается бескарбидный бейнит. Микроструктура стали на расстоянии 7 мм от торца включает зерна избыточного феррита, которые сформировались на границах бывших зерен аустенита и зерен бейнита. При удалении на 12-17 мм от охлаждаемого торца микроструктура представлена зернами феррита размером до 40 мкм, и зернами бейнита. Доля выделившегося избыточного феррита увеличилась до 50-60%.

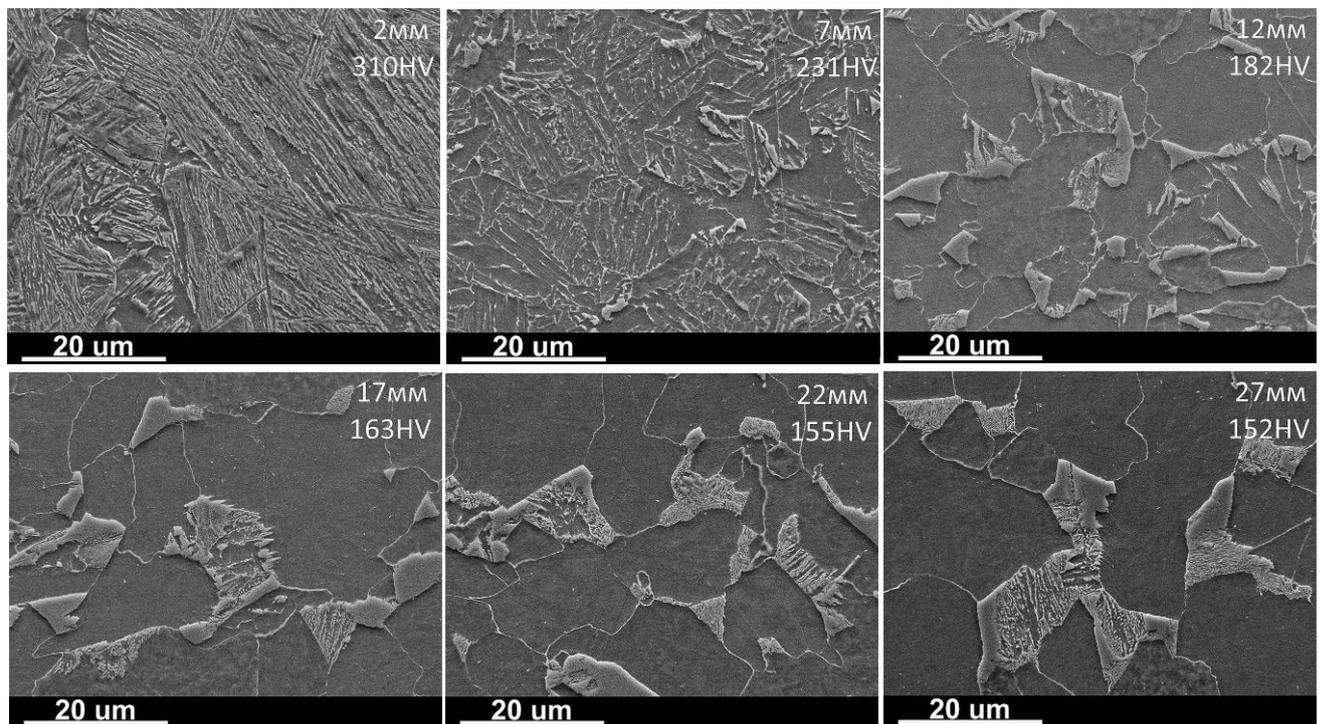


Рисунок 4.3 – Изменение структуры стали 08ХФА по длине образца после торцевой закалки.

Лабораторная термическая обработка

Чтобы обеспечить идентичное структурное состояние перед термической обработкой, все образцы нормализовались (нагрев до 940 °С, выдержка 30 минут, охлаждение на спокойном воздухе). Это позволило получить начальную феррито-перлитную структуру с преобладанием пластинчатого цементита в перлите. Нормализованные образцы затем были закалены из области аустенита с температуры 930°С в воду (20°С), после чего проводился отпуск при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 700 °С в течение 30 минут. После каждого режима термической обработки изучалось структурное состояние и свойства образцов.

4.1.1 Структурное состояние после закалки в воду

После закалки с 930°С в воду (рисунок 4.4), микроструктура стали представлена разнонаправленными колониями бейнитных зерен, которые окружены некоторым количеством избыточного феррита, в основном расположенного вдоль границ бывшего зерна аустенита. Каждое бейнитное зерно состоит из реек бейнитного феррита, с тонкими прослойками непревращенного (остаточного) аустенита вдоль границ. Прослойки аустенита чередуются с тонкими рейками ферритного бейнита. Средняя ширина реек составляет около 400 нм, с аустенитными прослоями приблизительно 40 нм. Количество остаточного аустенита менее 1%, и следы его обнаруживаются при рентгеноструктурном анализе. γ -фазу можно идентифицировать с помощью микродифракционного анализа изображения с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Распределение аустенита в виде тонкой пленочной окантовки реек бейнитного феррита существенно влияет на свойства бескарбидных бейнитов низкоуглеродистых сталей.

Для определения диапазона формирования таких структур проведена закалка образцов из стали 08ХФА при повышенных скоростях охлаждения (рисунок 4.5), приблизительно 150°С/с (водный раствор 16% NaCl, $t = -10$ °С). При

уменьшении ширины ферритных реек сохраняется одинаковая регулярность чередования реек и прослоек остаточного аустенита, что проиллюстрировано на рисунке 4.4.

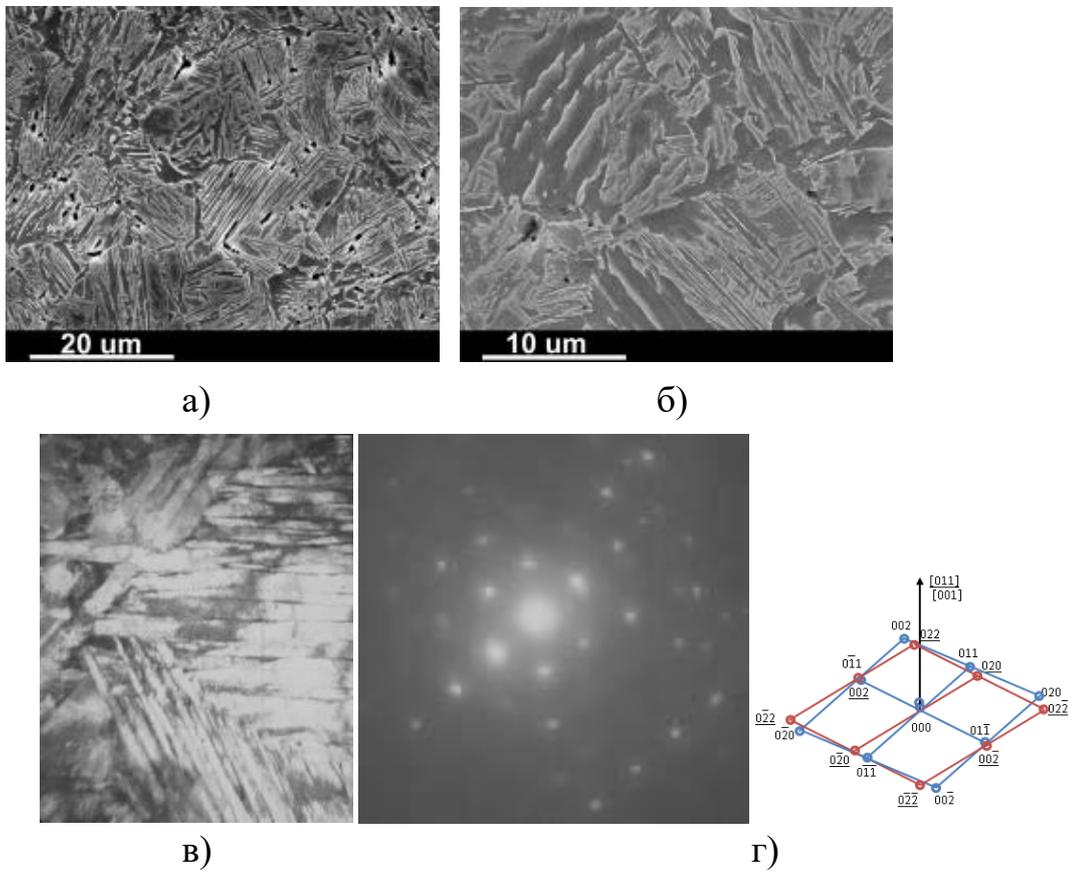


Рисунок 4.4 – Микроструктура стали 08ХФА после закалки в воду с 930°С. а), б) – растровая электронная микроскопия; в) – просвечивающая электронная микроскопия на просвет (светлопольное изображение, увеличение $\times 11000$), г) – микродифракция

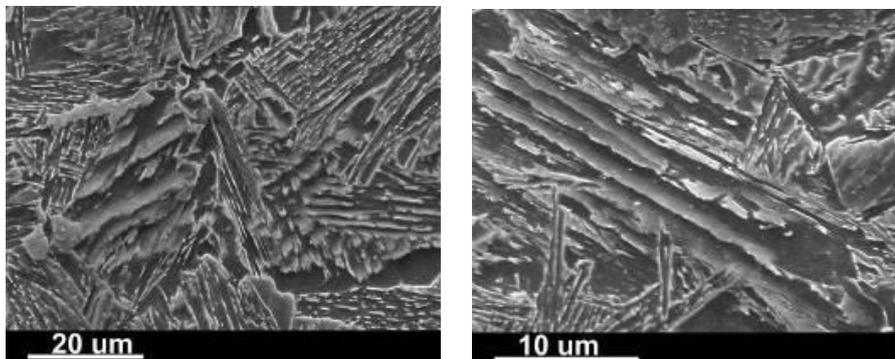


Рисунок 4.5 – Микроструктура стали 08ХФА после закалки с 930°С в 16% водный раствор NaCl при температуре -10°С (РЭМ).

4.1.2 Изменение структурного состояния с ростом температуры отпуска

Отпуск стали 08ХФА, имеющую бейнитную структуру, приводит к постепенному последовательному переходу бескарбидного реечного бейнита, в котором присутствует избыточный феррит по границам зёрен, в феррито-карбидную смесь с глобулярными карбидными частицами. Стоит также подчеркнуть, что при температуре отпуска до 700°C средний размер зерен остается почти неизменным, составляя примерно 10 мкм. После нагрева до 200°C остаточный аустенит почти полностью исчезает. С увеличением температуры отпуска до 300°C начинают выделяться первые игольчатые карбиды, возможно ϵ -карбиды Fe_2C (рисунок 4.7а). Микрообъемы бывшего остаточного аустенита представлены ферритом с повышенной плотностью дислокаций. При дальнейшем увеличении температуры отпуска до 400°C количество карбидных частиц увеличивается, появляются единичные карбидные выделения на границах бывших реек бейнита. Отпуск при температуре 500°C приводит к уменьшению карбидных выделений, но при этом их размер и степень сфероидизации увеличиваются. По границам бывших бейнитных реек образуются цепочки из округлых карбидных включений (рисунок 4.7в). Нагрев до 600°C приводит к быстрому зарождению и росту ферритных зерен (рекристаллизации), в следствие чего зерна становятся более округлыми. Сферические карбидные выделения располагаются как внутри зерен, так и на их границах. Кроме того, повышение температуры отпуска до 730°C активизирует процессы собирательной рекристаллизации и резкому аномальному росту зерна (рисунок 4.6). Происходит постоянное увеличение углов разориентации между зернами и, как следствие, рост доли высокоугловых границ в общем распределении (рисунок 4.8), что приводит к увеличению пластичности материала. Интересно, что плотность дислокаций, составляющая $5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ после закалки, остается высокой вплоть до температуры отпуска 600°C (таблица 4.1). Повышение температуры отпуска и развитие процессов рекристаллизации значительно снижают плотность дислокаций и остаточных напряжений 3го рода.

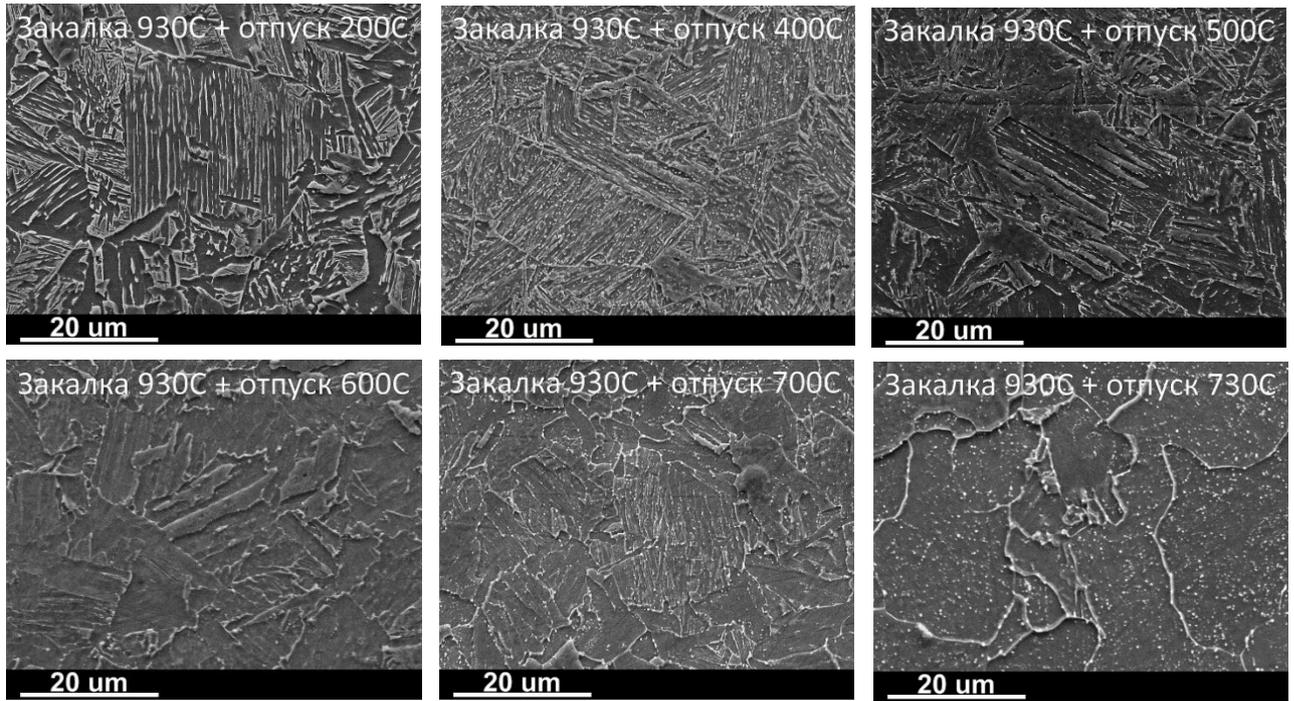


Рисунок 4.6 – Изменение микроструктуры стали 08ХФА в зависимости от температуры отпуска (РЭМ)

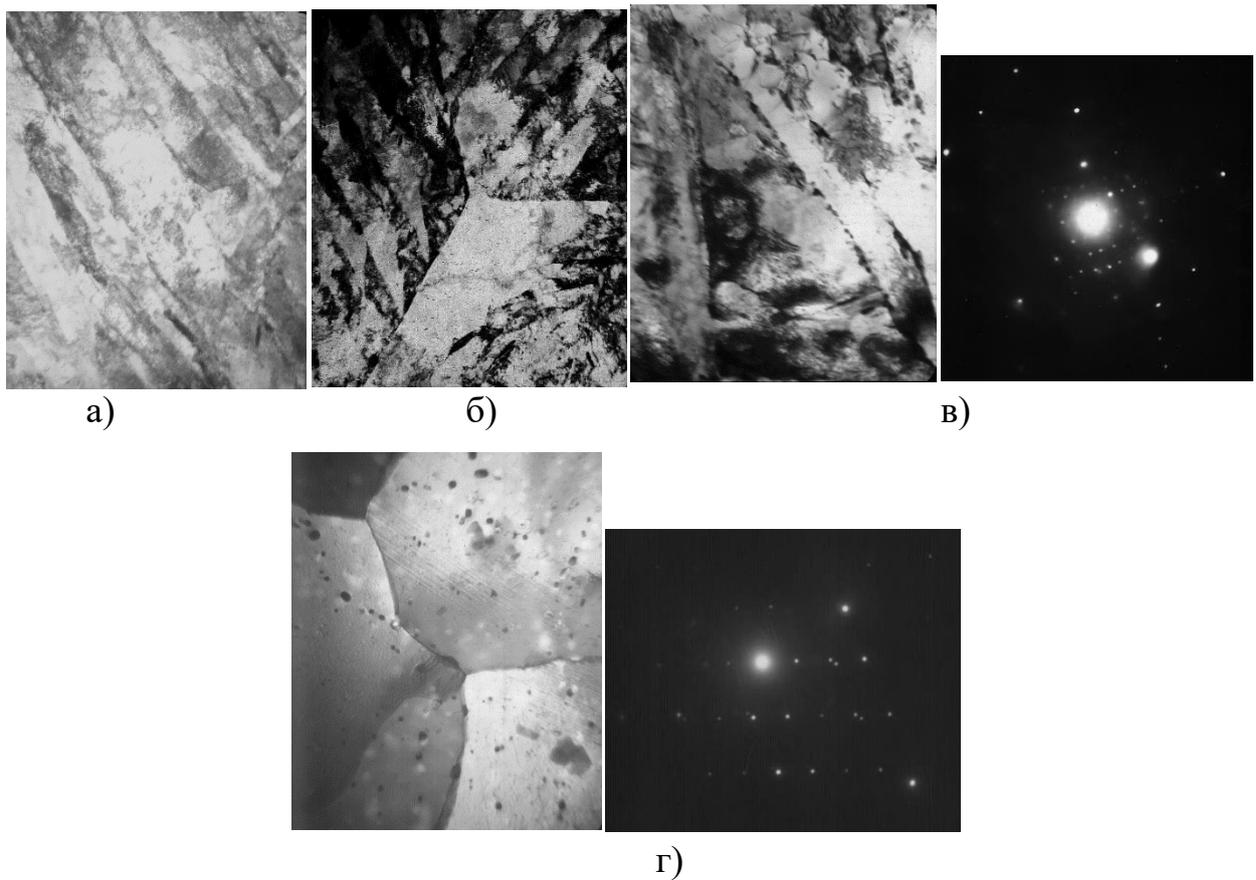


Рисунок 4.7 – Изменение микроструктуры стали 08ХФА в зависимости от температуры отпуска (ПЭМ): а) $\times 18000$, зак+отп 300°C ; б) $\times 18000$ зак.+отп. 400°C ; в) $\times 24000$, зак.+отп. 500°C ; г) $\times 8000$ зак.+отп. 730°C

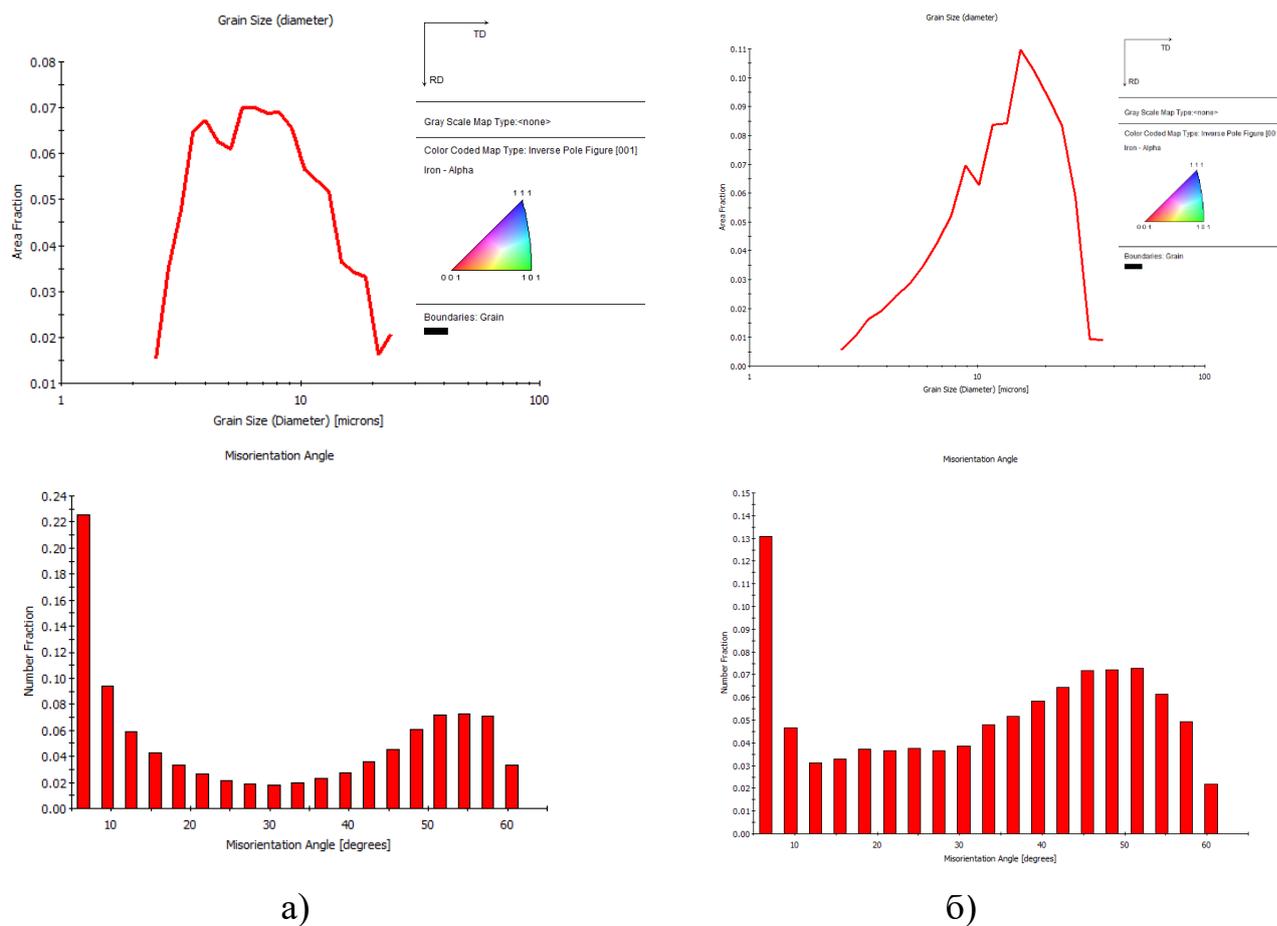


Рисунок 4.8 – Изменение размера зерна и углов разориентировки между зернами в стали 08ХФА после отпуска: а) – закалка с 930°С, б) – закалка с 930°С + отпуск 700°С

Распределение и состояние углерода

Основным фактором, который определяет механизм и кинетику процессов перестройки структуры при отпуске, является подвижность атомов углерода и происходящие карбидные реакции. Для оценки концентрации атомов углерода в ОЦК-решётке и областях дислокационных искажений использовался метод внутреннего трения [141-143]. Для углеродистых сталей характерно появление на графике температурной зависимости внутреннего трения релаксационных пиков Снука и Снука-Кёстера (рисунок 4.9). Пик Снука обусловлен нахождением атомов углерода в твёрдом растворе α -решётки железа, а пик Снука-Кёстера – расположением атомов углерода на дислокациях. По высоте пика Снука на температурных зависимостях внутреннего трения стали 08ХФА оценивались

содержание атомов углерода в объёме (таблица 4.1). Концентрация углерода в кристаллической решётке рассчитывалась по соотношению (4.1):

$$C = KQ_m^{-1}, \quad (4.1)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от размера зерна, который при величине зерна 10-20 мкм равен 4 [141], Q_m^{-1} – высота максимума Снука. Минимальный уровень оценки количества углерода по пику Снука составляет 0,003 вес. %, что отражено в таблице 4.1.

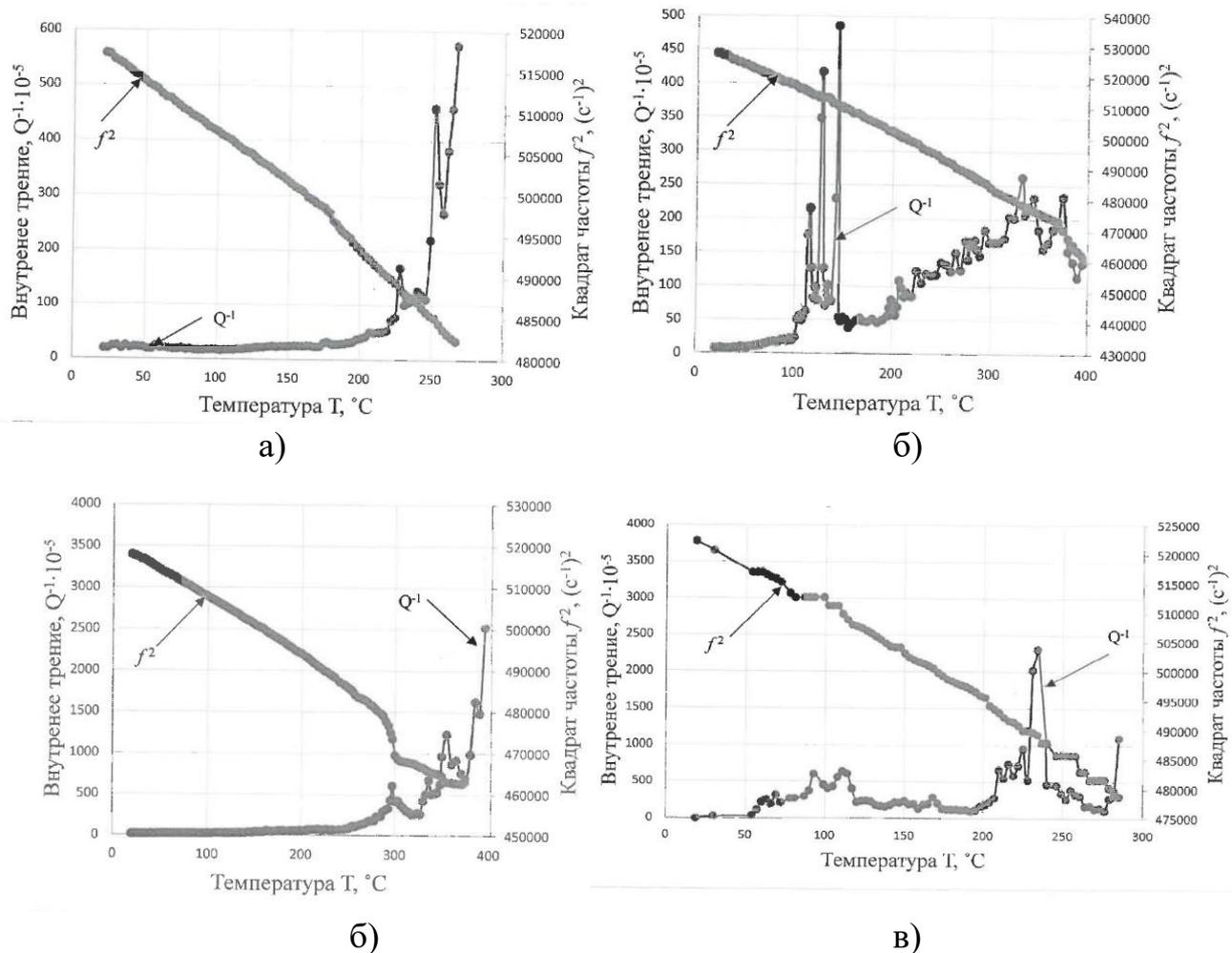


Рисунок 4.9 – Влияние температуры отпуска на температурные зависимости внутреннего трения и квадрата резонансной частоты стали 08ХФА: а – закалка $920^\circ C$, б – закалка $920^\circ C$ + отпуск $200^\circ C$, в – закалка $920^\circ C$ + отпуск $400^\circ C$, г – закалка $920^\circ C$ + отпуск $600^\circ C$

Количественная связь высоты пиков Снука-Кёстера с концентрацией атомов внедрения на дислокациях в виде аналитической зависимости не выявлена. На качественном уровне появление пика высотой $\geq 150 \times 10^{-5}$ ед. свидетельствует о значительном количестве атомов углерода, находящихся в области дислокаций. Очевидно, что концентрация углерода в дефектах твёрдого раствора α -Fe, в частности на дислокациях, будет выше, чем в областях неискажённой решётки.

В температурном диапазоне отпуска до 600°C сохраняется высокая плотность дислокаций $\sim 5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (таблица 4.1), что определяет возможность расположения значительного количества атомов углерода на дислокациях. Структурные изменения при отпуске 200°C и 600°C приводят к резкому увеличению концентрации атомов углерода в объёме кристаллической решётки α -железа (таблица 4.1), это обусловлено превращением остаточного аустенита в α -феррит (200°C) и процессами замещения цементита на специальные карбиды (600°C).

Отпуск при 200°C приводит к распаду прослоек непревращенного (остаточного) аустенита, о чём свидетельствует электронная микроскопия на просвет и резкое увеличение концентрации углерода в бейнитном феррите.

Обычно распад остаточного аустенита связывают с более высокими температурами. Проведена оценка диффузионной подвижности углерода и его миграции из непревращенного аустенита в бейнитный феррит. Особенностью бейнитного феррита является высокая плотность дислокаций и наличие карбидных предвыделений, что определяет более высокую растворимость углерода по сравнению с равновесным состоянием, и соответственно возникновение диффузионного потока углерода из непревращенного аустенита.

Расчет расстояния диффузии атомов углерода проводился по формуле (4.2):

$$X = 2\sqrt{D\tau} \quad (4.2)$$

где D – коэффициент диффузии, τ – время отпуска

При 200°C $D=10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ [144] и времени отпуска $\tau=30 \text{ мин}=1800 \text{ сек}$.

$X=8,5 \times 10^{-5} \text{ см}$ или 850 нм , что в 20 раз превышает среднее значение ширины прослоек непревращенного аустенита и в 2 раза больше среднего размера

бейнитных реек, что вполне обеспечивает диффузионный уход углерода из прослоек непревращенного аустенита.

В реальных условиях диффузия углерода происходит в неравновесной системе (бейнит – непревращенный аустенит) и зависит от гидростатических напряжений, вызванных разностью удельных объёмов аустенитных и ферритных фаз. Стабильность остаточного аустенита низкоуглеродистых сталей с бейнитными структурами рассматривается в работе [15], где показано, что при объёмной доле 0,04% непревращенного аустенита, максимальные напряжения сжатия могут достигать 2320 МПа и частицы аустенита сохраняются до температуры $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основе данных работы [123] (модуль упругости аустенита $E_{\text{аус}} = 160\text{ ГПа}$, коэффициент температурного расширения феррита $4,753 \times 10^{-5}$ и аустенита $6,991 \times 10^{-5}$) проведенная оценка напряжений в тонких аустенитных прослойках показала, что при температуре отпуска $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сжимающие напряжения достигают 960 МПа. При таком уровне напряжений и большой протяжённости окружающих малоугловых границ диффузионный поток атомов углерода из области сжатия (аустенита) может намного превысить приведённые значения в равновесном состоянии. Соответственно, диффузионная подвижность углерода при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ достаточна для его миграции из тонких прослоек аустенита и превращения остаточного аустенита в бейнитный феррит.

Таблица 4.1 –Изменение остаточных напряжений 3го рода ($\sigma_{\text{ост III}}$), плотности дислокаций (ρ) и распределения углерода в стали 08ХФА с ростом температуры отпуска

№	Режим термообработки	Остаточные напряжения 3го рода $\sigma_{\text{ост III}}$, МПа	Плотность дислокаций $\rho \times 10^{14}$, м^{-2}	Распределение углерода		
				В объеме		На дислокациях
				Высота макс. Снука, $Q^{-1} \text{max} \cdot 10^{-5}$	Концентрация углерода, вес, %	Высота макс. Снука-Кестера, $Q^{-1} \text{max} \cdot 10^{-5}$
1	Закалка 930°C	300	5,1	-	<0,003	350
2	Закалка 930°C + отпуск 200°C	225	4,4	420	0,017	150
3	Закалка 930°C + отпуск 300°C	220	4,1	-	<0,003	500
4	Закалка 930°C + отпуск 400°C	140	5,1	-	<0,003	-
5	Закалка 930°C + отпуск 500°C	91	4,7	-	<0,003	200
6	Закалка 930°C + отпуск 600°C	71	5,2	292	0,0117	1500
7	Закалка 930°C + отпуск 700°C	64	2,8	-	-	-
8	Нормализация 940°C	130	2,0	-	-	-

Эволюция структурного состояния реечного бескарбидного бейнита с увеличением температуры отпуска проходит в следующей последовательности:

- при 200°C исчезает непревращенный аустенит;
- при отпуске 300°C появляются первые выделения карбидов железа игольчатой формы;
- в интервале температур 400-500°C карбидные частицы появляются в объёме на границах реек, происходит их коалесценция и сфероидизация, появляются цепочки карбидных включений на границах бейнитных реек. Резко снижаются остаточные напряжения 3го рода, что свидетельствует о переходе углерода из кристаллической решётки в связанное состояние в виде карбидов. Развиваются процессы полигонизации: уменьшение малоугловых и рост высокоугловых границ, при этом плотность дислокаций остается практически неизменной;
- с температуры отпуска 600°C основным фактором, определяющим изменение структуры и свойств, является интенсивность процессов рекристаллизации. Возможны карбидные реакции замещения цементита на специальные карбиды;

— отпуск выше 700°C может вызвать вторичную рекристаллизацию и резкий рост зерна.

Механические и коррозионные свойства

Изменение механических свойств и коррозионных характеристик представлены в таблице 4.2. Характеристики пластичности стали (относительное удлинение и ударная вязкость) довольно высокие даже в закалённом состоянии. Изменения микроструктуры стали в процессе отпуска при температурах от 200°C до 400°C , связанные с перераспределением углерода, образованием ϵ -карбида и распадом прослоек аустенита, незначительно влияют на прочностные свойства ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$ и δ). В то же время, при отпуске 300°C возможно небольшое снижение относительного удлинения, связанное с выделением ϵ -карбида. Начиная с температуры отпуска 600°C , происходит значительное снижение временного сопротивления и предела текучести из-за процессов полигонизации и рекристаллизации феррита. Отпуск при температуре выше 700°C значительно снижает прочность стали, происходят процессы собирательной рекристаллизации.

Стойкость к водородному растрескиванию и к СКРН остаются относительно высокими во всем интервале температур. Следует отметить, что температура отпуска практически не оказывает влияния на стойкость стали к CO_2 -коррозии. Это подтверждается сходством графиков изменения концентрации Fe^{+2} в растворе во время проведения коррозионных испытаний, по которым можно оценить кинетику коррозионных процессов.

Согласно литературным данным, скорость коррозии стали типа 08ХФА, содержащей хром, определяется формированием защитного слоя на поверхности из продуктов коррозии, обогащенного хромом. В формировании защитного слоя участвует только хром, содержащийся в твердом растворе, но не в карбидах. Близкие значения скоростей коррозии при изменении температуры отпуска можно объяснить тем, что при низкой концентрации углерода образование специальных карбидов затруднено и содержание хрома в твердом растворе стали 08ХФА остается постоянным.

Таблица 4.2 – Влияние отпуска на прочностные характеристики и коррозионную стойкость стали 08ХФА.

№	Режим термообработки Температура отпуска при закалке 930°С	Механические свойства					Коррозионные свойства				
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	δ_5 , %	KCV ⁻⁵⁰ Дж/см ²	ВР		СКРН		V _{CO2} мм/год
							CLR, %	CTR, %	$\sigma_{th OT}$ σ_T , %	K _{1SSC} , МПа/м ^{1/2}	
1	-	830	740	0,89	22,0	230	0	0	75	31,2	2,3
2	отпуск 200°С	820	710	0,86	19,0	240	0	0	668 час.	32,5	1,8
3	отпуск 300°С	810	730	0,90	17,5	240	0	0	75	30,6	2,25
4	отпуск 400°С	785	690	0,87	18,0	252	0	0	75	31,0	1,8
5	отпуск 500°С	710	645	0,90	18,5	260	0	0	75	56,9	1,65
6	отпуск 600°С	680	605	0,88	22,0	260	0	0	75	58,4	1,75
7	отпуск 650°С	650	550	0,84	22,0	280	0	0	75	-	-
8	отпуск 700°С	615	535	0,86	25,0	-	0	0	75	61,8	1,9
9	отпуск 730°С	485	375	0,77	29,0	270	0	0	75	-	-

Выводы по главе 4

1. Показана последовательность эволюции структуры и изменения свойств речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска.
2. Распад прослоек непревращённого аустенита в бейнитной структуре стали 08ХФА происходит при низком отпуске (200°С). Подвижность углерода обеспечивает кинетику этого превращения.
3. Скорость углекислотной коррозии закалённой стали 08ХФА мало зависит от температуры последующего отпуска и происходящей трансформации структуры.
4. Сочетание высоких значений механических свойств и коррозионной стойкости трубных сталей обеспечивает структура речного бескарбидного бейнита, полученная после обычной закалки в воду и целенаправленного выбора температуры отпуска.

ГЛАВА 5

ОСВОЕНИЕ БЕЙНИТНЫХ СТРУКТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРУБ НЕФТЯНОГО СОРТАМЕНТА [145, 146]

Для низкоуглеродистых низколегированных сталей предпочтительной структурой, обеспечивающей наиболее высокие прочностные и пластические свойства, является речный бескарбидный бейнит, который характеризуется тем, что на границах реек располагается остаточный (непревращенный) аустенит. Это обуславливает высокое сопротивление хрупкому разрушению [28, 29, 31]. Изменение режимов формирования бейнитных структур (температура нагрева и скорость охлаждения), а также варьирование температуры последующего отпуска позволяют получить высокие потребительские свойства низкоуглеродистых сталей, что обуславливает их использование для производства нефтегазопроводных и обсадных труб.

5.1 Повышение прочности и коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб

Традиционный метод производства нефтегазопроводных труб повышенного качества включает в себя выполнение двукратной или однократной закалки с дальнейшим высоким отпуском. Для низкоуглеродистых низколегированных сталей - это 600-750°C, когда происходит частичная рекристаллизация, что значительно снижает прочность [122].

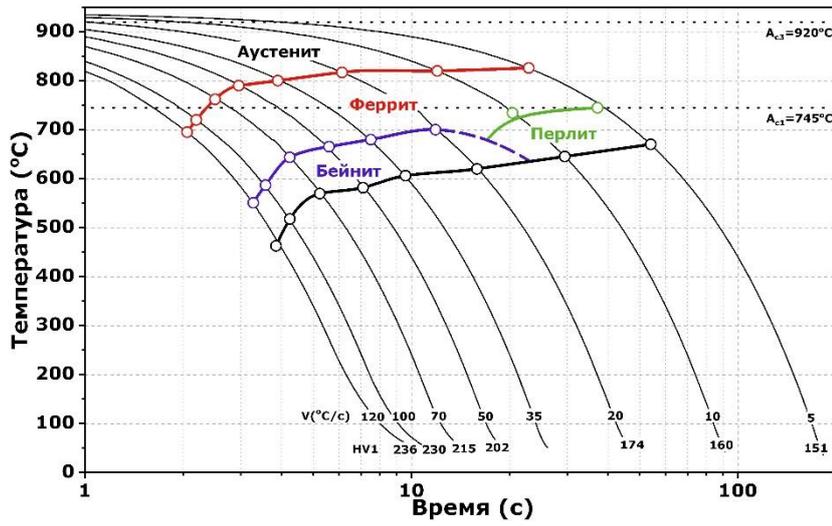
В главе 4 подробно исследовалась эволюция структурного состояния и изменение свойств стали 08ХФА со структурой речного бескарбидного бейнита с увеличением температуры отпуска до 730°C ($A_{c1} = 745^\circ\text{C}$). Показано, что комбинацию высоких прочностных характеристик с коррозионной стойкостью можно получить после закалки в воду и последующего среднего отпуска. В этом

разделе исследуются другие наиболее перспективные трубные стали с целью оценки возможности распространения закономерностей, полученных для стали 08ХФА, на всю группу низкоуглеродистых низколегированных сталей с бейнитной закаливаемостью.

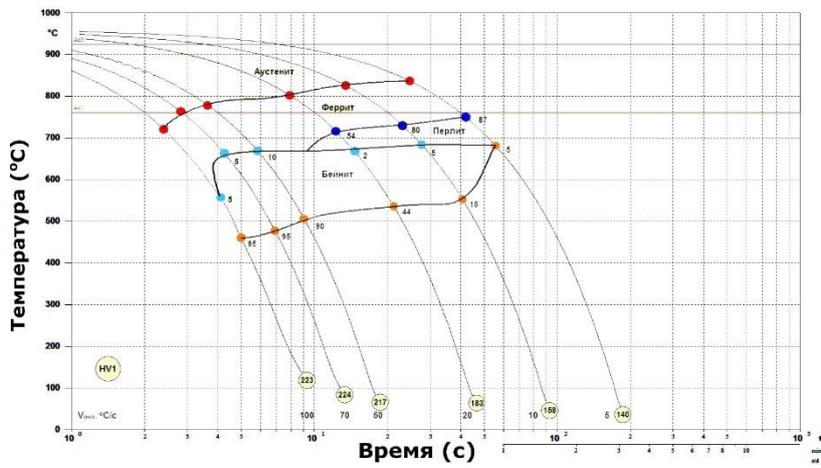
5.1.1 Влияние температуры отпуска на изменение структуры и свойств речного бескарбидного бейнита

Для исследования выбраны стали 08ХМФА и 05ХГБ, наиболее распространенные из сталей последнего поколения, которые используются для производства нефтегазопроводных труб. Химический состав приведен в таблице 2.1. Их отличие от стали 08ХФА заключается в снижении содержания углерода с 0,09 % до 0,05 % и добавка 0,2% молибдена в сталь 08ХМФА. Снижение углерода повышает коррозионную стойкость и позволяет избежать перитектического превращения, что уменьшает вероятность образования горячих трещин при кристаллизации. Сталь 05ХГБ, дополнительно легированная ниобием, обладает повышенной свариваемостью благодаря оптимальному соотношению Mn/Si. Полученные результаты постоянно сравнивались со сталью 08ХФА.

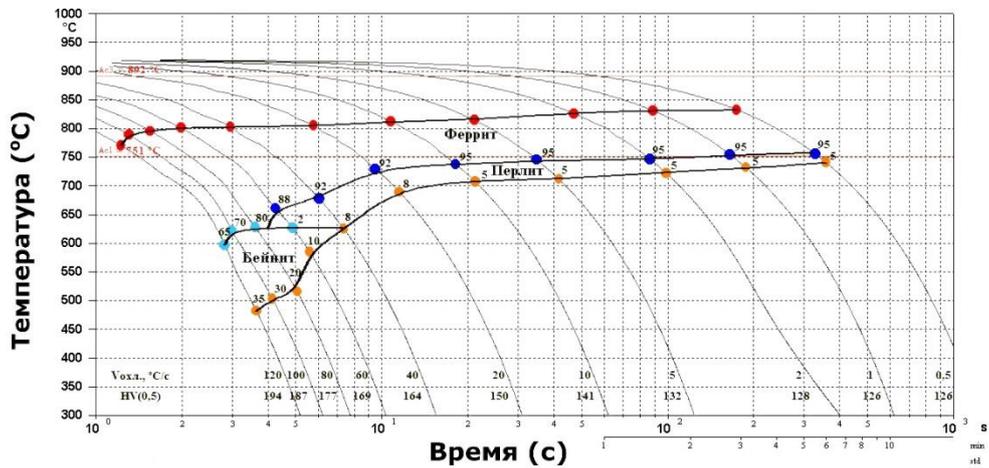
На рисунке 5.1 приведены термокинетические диаграммы превращения переохлажденного аустенита исследуемых сталей и панорамные изображения изменения структуры по длине образца при торцевой закалке (рисунок 5.2), которые дают представление о влиянии скорости охлаждения на формирование структуры сталей. После закалки в воду исследуемые стали приобретают бейнитную структуру. Более широкий диапазон скоростей охлаждения, формирующих образование бейнитных структур, имеет сталь 08ХМФА (рисунок 5.1б). Все стали обладают сплошной прокаливаемостью на глубину до 10 мм (рисунок 5.3).



а)



б)



в)

Рисунок 5.1 –Термокинетические диаграммы распада переохлаждённого аустенита: а-сталь 08ХФА; б-сталь 08ХМФА; в-сталь 05ХГБ. Диаграммы приведены по данным центра исследовательских лабораторий АО «ВМЗ»

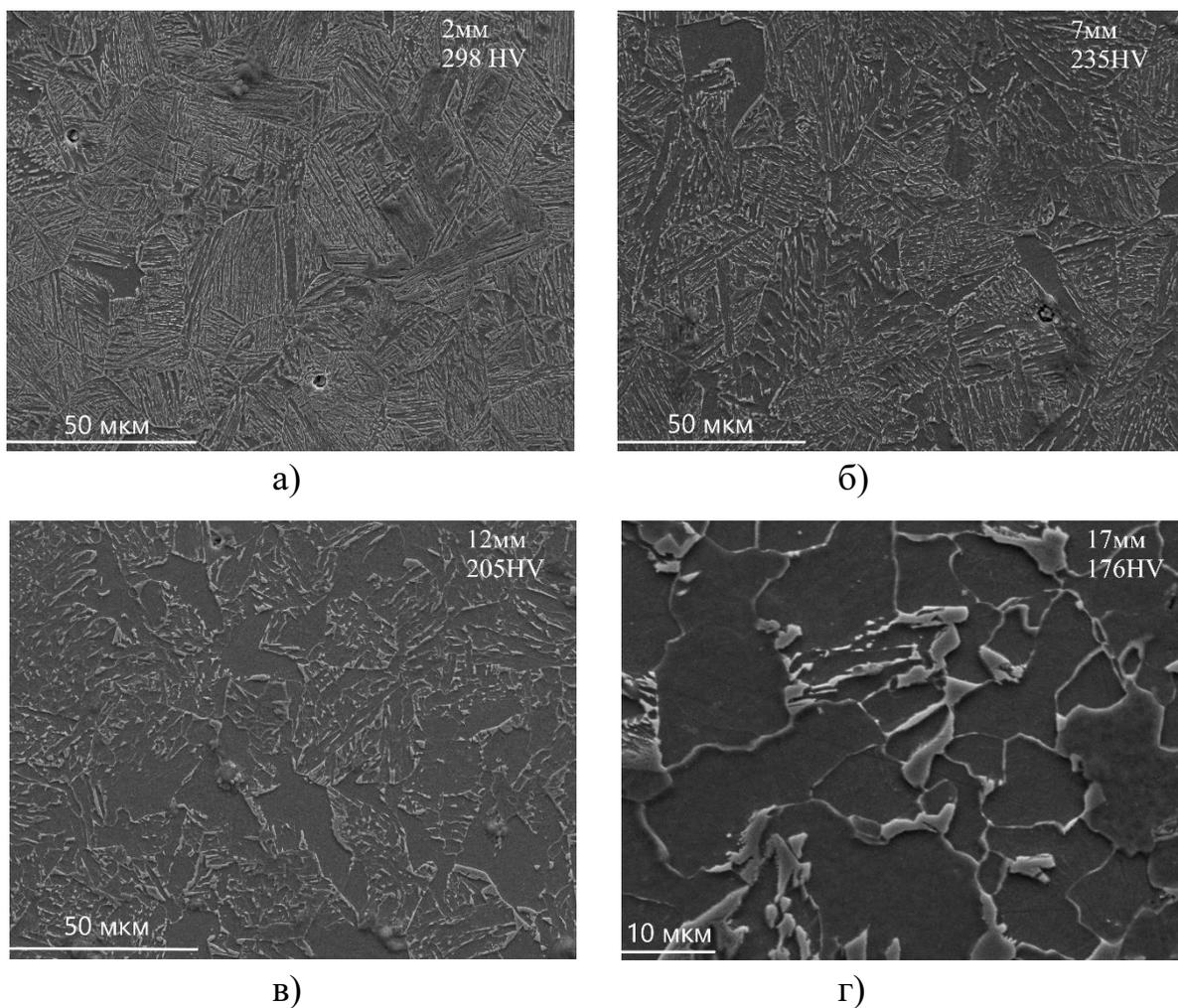


Рисунок 5.2 – Изменение структуры стали 08ХМФА по длине образца после торцевой закалки

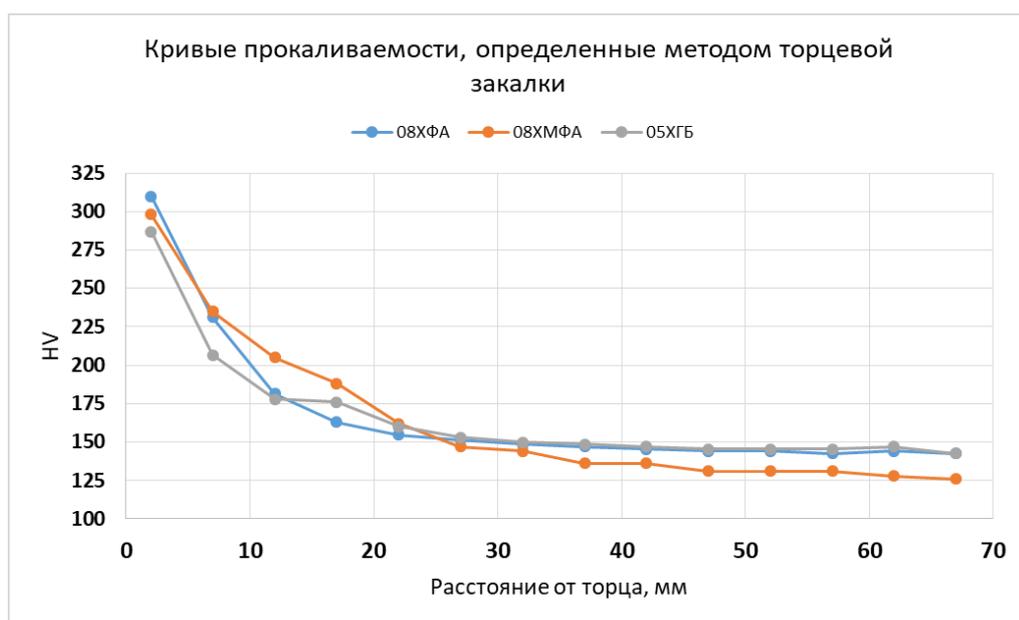


Рисунок 5.3 – Кривые прокаливаемости

Исследуемые образцы закаливались в воду (20°C) из аустенитной области (сталь 08ХМФА с температуры 930°C , сталь 05ХГБ – с 920°C), и подвергались последующему отпуску при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 700°C . Закалка с аустенитной области обеспечивает большое количество бейнитной составляющей в структуре стали, а вода является наиболее технологичной средой. Исследуемые стали имеют один вид бейнитной структуры и близкий характер её изменения при нагреве (рисунок 5.4 – рисунок 5.8).

5.1.1.1 Сформировавшиеся структуры после закалки в воду

Во всех исследуемых сталях закалка в воду формирует структуру речного бескарбидного бейнита с тонкими прослойками непревращенного аустенита и малой долей избыточного феррита, локализованного по границам бывшего зерна аустенита (рисунок 5.4 – рисунок 5.5).

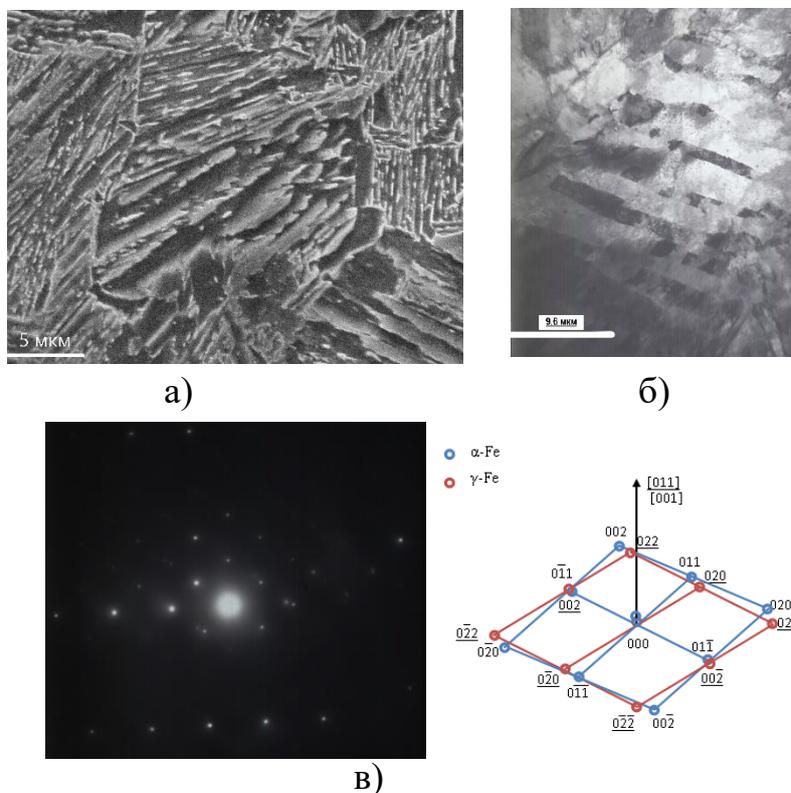


Рисунок 5.4 – Микроструктура стали 08ХМФА после закалки: а) СЭМ; б) ПЭМ (светлопольное изображение); в) микродифракция.

Содержание избыточного феррита незначительное и составляет от 3 до 10 %, причем максимальное значение наблюдается в стали 05ХГБ. Располагается феррит в основном по границам бывших аустенитных зерен. Бейнит состоит из реек бейнитного феррита, по границам которых находятся тонкие прослойки непревращенного аустенита. Преобладает упорядоченное чередование бейнитных реек и прослоек остаточного аустенита. Ширина реек для исследуемых сталей варьируется от 200 до 800 нм.

В стали 08ХМФА рейки более широкие, их средняя ширина составляет ≈ 600 нм. Количество остаточного аустенита находится в пределах 0,5-1,5 %. Рентгеноструктурный анализ обнаруживает только его следы. Идентифицировалась γ -фаза микродифракционным анализом изображений просвечивающей электронной микроскопии. Небольшое количество остаточного аустенита, расположенного в виде тонких слоев (≈ 40 нм) по границам реек бейнитного феррита, определяет механические свойства (высокую пластичность) бескарбидных бейнитов в низкоуглеродистых сталях.

Таким образом, все исследуемые стали (08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ), подвергшиеся закалке в воду, обладают структурой реечного бескарбидного бейнита со схожими характеристиками структурного состояния.

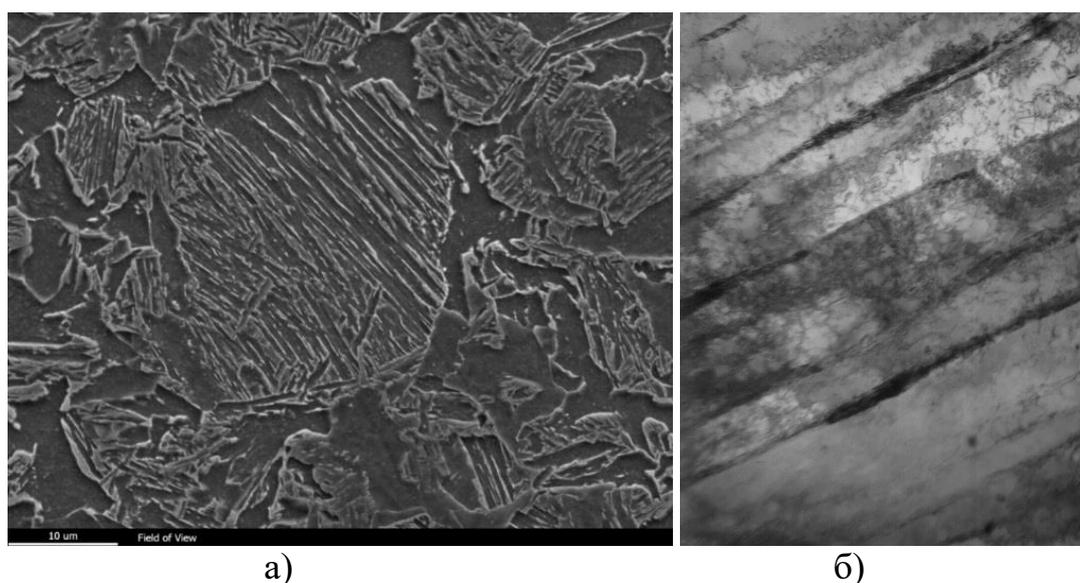


Рисунок 5.5 – Микроструктура стали 05ХГБ после закалки от 920°С: а) СЭМ, б) ПЭМ (x18 000)

5.1.1.2 Изменение структурного состояния и свойств с ростом температуры отпуска

Структура

Изменение структурного состояния с ростом температуры отпуска приведено на рисунке 5.6 – рисунке 5.8. Результаты механических испытаний, испытаний на ударный изгиб, а также оценки остаточных напряжений 3-го рода и плотности дислокаций приведены в таблице 5.1.

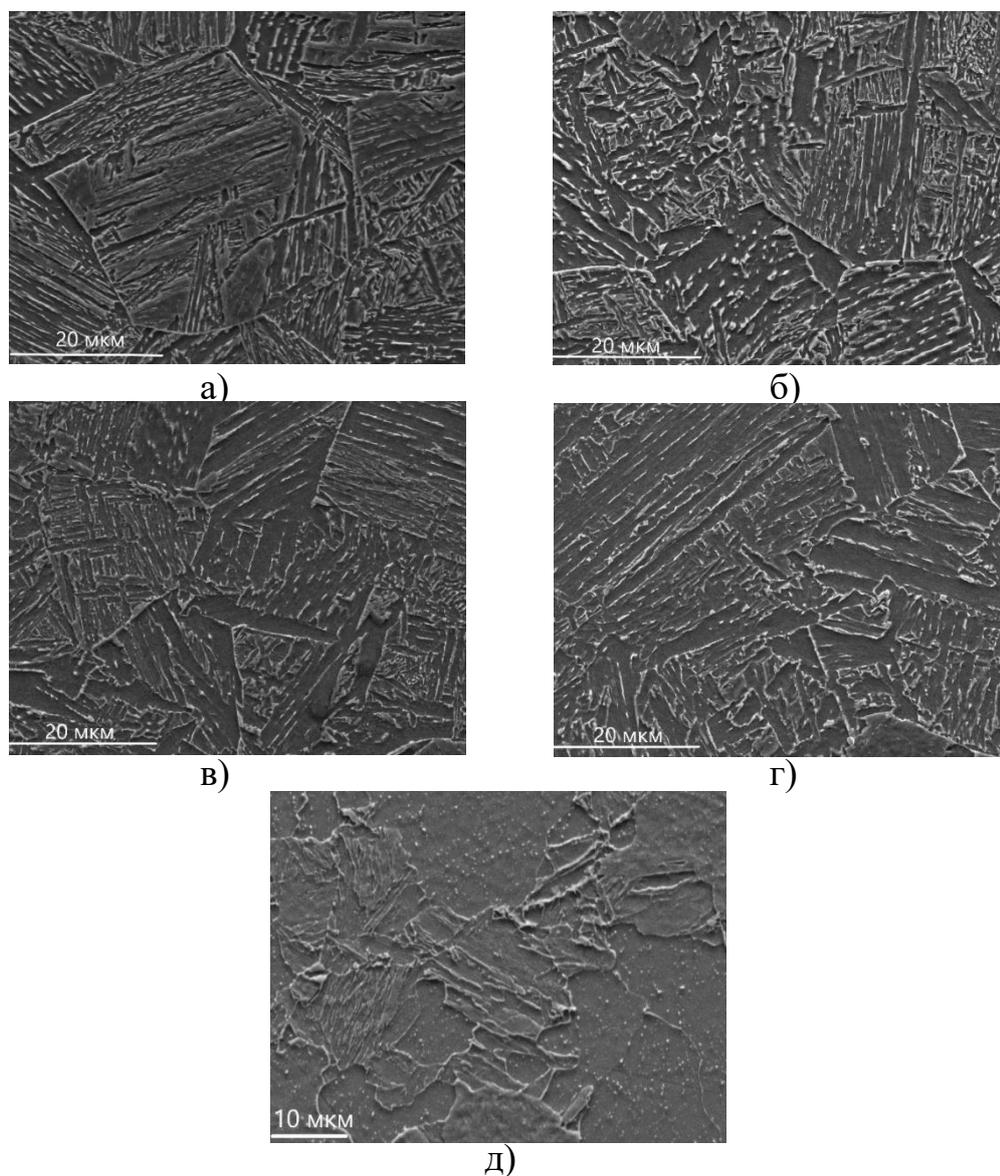


Рисунок 5.6 – Микроструктура стали 08ХМФА после закалки от 930°С и отпуска при температурах: а) 200°С; б) 300°С; в) 400°С; г) 500°С; д) 700°С. (СЭМ)

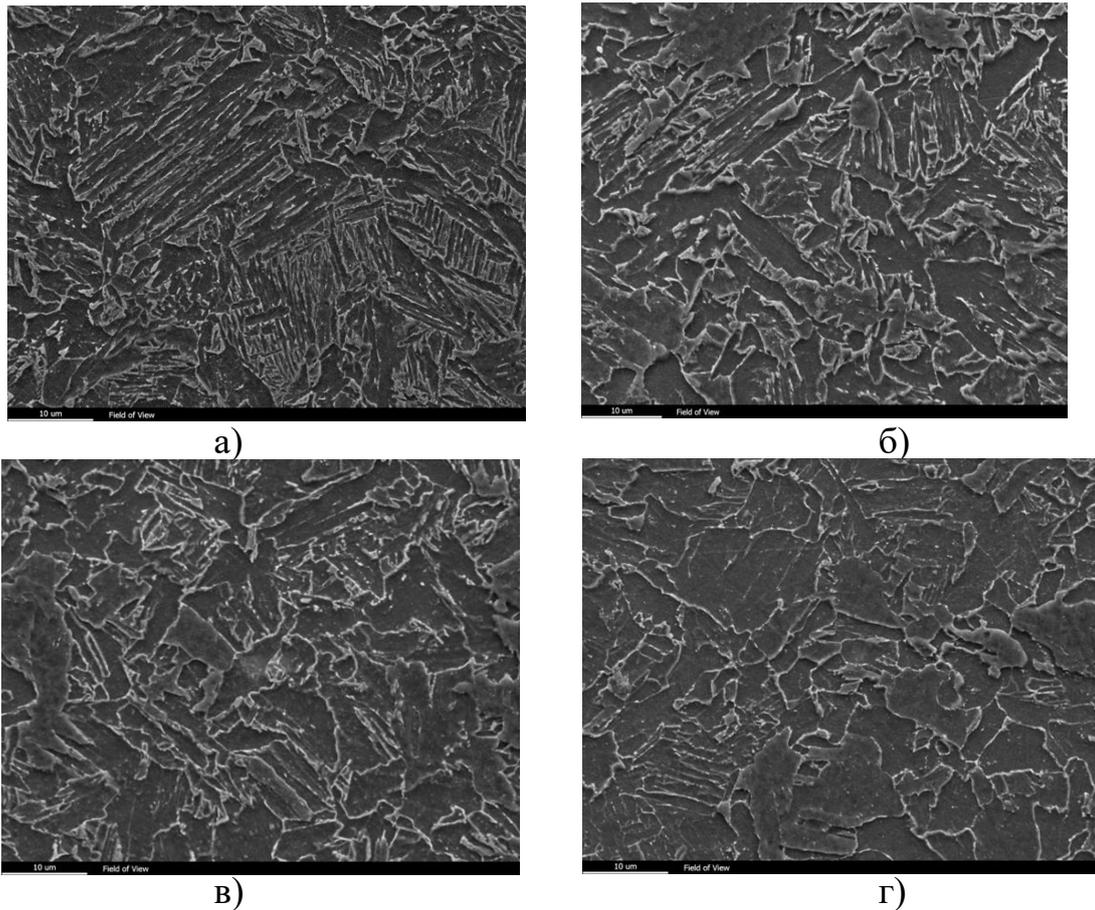


Рисунок 5.7 – Микроструктура стали 05ХГБ после закалки от 920°С и отпуска при температурах: а) 300°С, б) 400°С, в) 500°С, г) 600°С (РЭМ).

В процессе отпуска по мере роста температуры до A_{c1} происходит последовательный переход бескарбидного реечного бейнита с избыточным ферритом по границам зёрен в смесь феррита с глобулярными карбидными частицами (рисунок 5.6, рисунок 5.7). Мелкое зерно, сформировавшееся при закалке (9-11 номер), остается практически неизменным вплоть до температур отпуска 700°С. Однако последующее увеличение температуры (730°С для стали 08ХФА) вызывает процессы вторичной рекристаллизации и резкому росту зерна. С ростом температуры отпуска в исследуемых сталях наблюдается постоянное увеличение углов разориентации между зёрнами и соответственно повышение доли высокоугловых границ, что обуславливает увеличение пластичности. Характерно, что высокая плотность дислокаций после закалки $3-5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ практически не меняется до температуры отпуска 600°С (таблица 5.1).

Остаточные напряжения 3-го рода с ростом температуры отпуска постоянно снижаются, особенно интенсивно с 400°C (таблица 5.1).

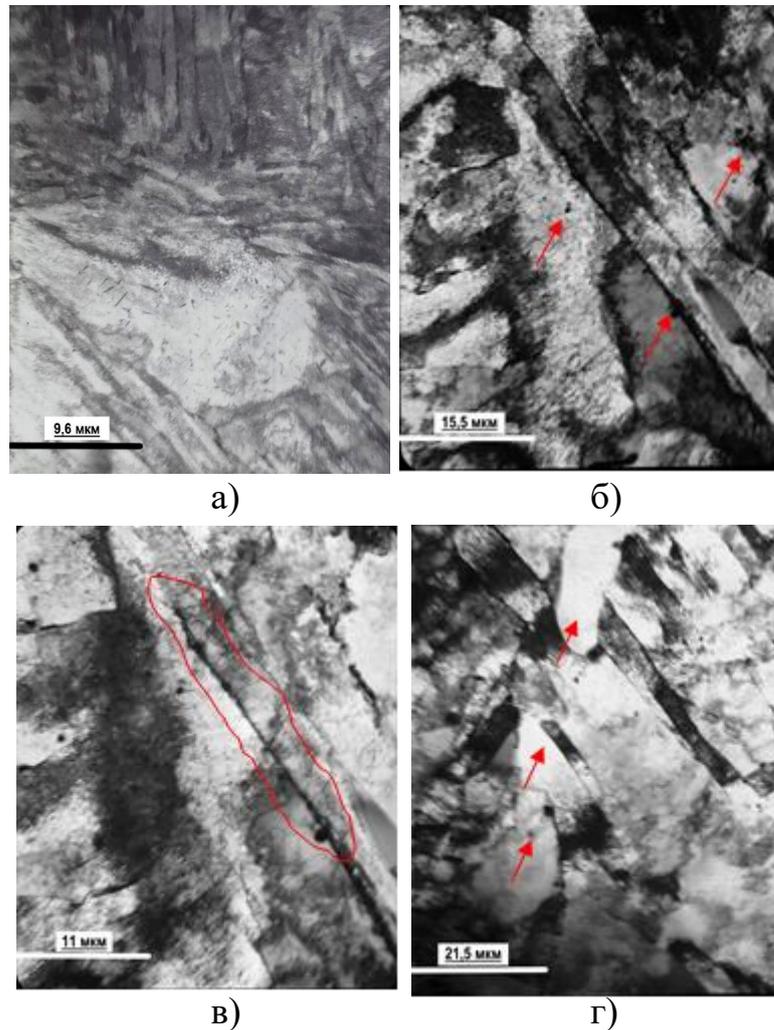


Рисунок 5.8 – Изменение структуры стали 08ХМФА с ростом температуры отпуска (ПЭМ): а) отпуск 300°C ; б) отпуск 400°C (стрелками показаны глобулярные карбиды); в) отпуск 500°C (обведены цепочки карбидов); г) отпуск 600°C (стрелками показаны зародыши рекристаллизации)

Одним из важных факторов, определяющих эволюцию бейнитных структур при нагреве, является температурная стабильность остаточного аустенита. В работах [123, 124] считают, что при размере частиц $0,5\text{-}3\text{ мкм}$ остаточного аустенита или комплекса (аустенитно-мартенситная фаза) распад аустенита происходит в диапазоне температур $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$. В речном бейните исследуемых сталей аустенит остаточный располагается в виде тонких прослоек ($\approx 40\text{ нм}$) и его

распад может произойти при более низких температурах. Оценочный расчёт (см Глава 4) демонстрирует, что в течение 30 минут выдержки при 200°С расстояние, на которое атомы углерода диффундируют из аустенита, превышает ширину прослоек более чем в десять раз, и это вполне обеспечивает распад остаточного аустенита [139]. Механизм и последовательность распада аустенита (на мартенсит, далее на бейнит или на α -феррит) остаётся дискуссионным.

Таблица 5.1 – Зависимость механических свойств, остаточных напряжений и плотности дислокаций сталей 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ от температуры отпуска

Марка стали	Режим термообработки	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCV ⁻⁵⁰ Дж/см ² (ДВС)	Остаточн. напр. 3-го рода, МПа	Плотность дисл., $\rho \cdot 10^{14}$, м ⁻²
08ХФА	Закалка 930°С	830	740	22,0	230 (100%)	300	5,1
	930°С + отпуск 200°С	820	710	19,0	240 (100%)	225	4,4
	930°С + отпуск 300°С	810	730	17,5	240 (100%)	220	4,1
	930°С + отпуск 400°С	785	690	18,0	252 (100%)	140	5,1
	930°С + отпуск 500°С	710	645	18,5	260 (100%)	91	4,7
	930°С + отпуск 600°С	680	605	22,0	260 (100%)	71	5,2
	930°С + отпуск 700°С	615	535	25,0	-	64	2,8
08ХМФА	Закалка 930°С	775	700	19,5	180 (80%)	190	4,0
	930°С + отпуск 200°С	780	650	19,0	215 (100%)	200	4,7
	930°С + отпуск 300°С	785	660	18,0	200 (100%)	180	4,5
	930°С + отпуск 400°С	760	650	19,5	215 (100%)	120	4,2
	930°С + отпуск 500°С	710	635	20,0	235 (100%)	-	-
	930°С + отпуск 600°С	685	605	21,5	250 (100%)	86	3,4
	930°С + отпуск 700°С	590	520	23,5	270 (100%)	63	3,6
05ХГБ	Закалка 930°С	605	490	29,0	290 (100%)	570	5,4
	930°С + отпуск 200°С	-	-	-	-	-	-
	930°С + отпуск 300°С	590	500	29,0	315 (100%)	460	4,9
	930°С + отпуск 400°С	560	470	27,0	330 (100%)	215	4,7
	930°С + отпуск 500°С	530	430	28,0	314 (100%)	90	4,5
	930°С + отпуск 600°С	510	420	27,0	325 (100%)	45	4,0
	930°С + отпуск 700°С	-	-	-	-	-	-
Требования Газпромнефть ТТТ-01.02.04-01 , для низколегированных коррозионностойких и хладостойких труб в CO ₂ -содержащих средах (Группа 4) (бесшовные трубы)							
Группа прочности К60	590-740	≥460	≥20	-	-	-	
Требования ГОСТ 20295-85 (для сварных прямошовных и спиральношовных труб)							
Группа прочности К60	≥588	≥412	≥16	-	-	-	

Механические свойства

Исследование изменения механических свойств сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ проведено в диапазоне температур до 700°С (таблица 5.1). Для всех исследуемых сталей после закалки и последующего отпуска до 600°С характерно сочетание высоких прочностных и пластических характеристик (таблица 5.1), что для большинства режимов термообработки по прочности выше требований группы прочности К52.

Анализируя термическую стабильность механических свойств, можно отметить, что прочностные характеристики (σ_b и $\sigma_{0,2}$) практически не изменяются при отпуске до 400°С. Снижение σ_b составляет менее 7%. Относительная стабильность механических свойств является прямым следствием происходящих структурных превращений реечного бескарбидного бейнита при нагреве от 20 до 400°С. В этом температурном интервале, кроме обычной тенденции разупрочнения закалочных структур, происходят структурные превращения, приводящие к упрочнению. Это распад остаточного аустенита на бейнитную структуру, а затем на феррито-цементитную смесь, что именуют повторной закалкой, а также выделение из ферритного бейнита мелких цементитных частиц, т.е. дисперсионное упрочнение. После закалки показатели пластичности (δ и KCV^{50}) остаются на высоком уровне и с повышением температуры отпуска только растут (таблица 5.1). Значительное снижение прочности начинает наблюдаться при температуре отпуска 600°С, что обусловлено усилением процессов рекристаллизации. Изменения механических свойств для трех исследованных сталей имеют одинаковый характер.

Исследуемые стали со структурой реечного бескарбидного бейнита обеспечивают группу прочности К60 для сварных труб по ГОСТ 20295-85 после закалки в воду без последующего отпуска. Для получения группы прочности К60 ТТТ-01.02.04-01 для низколегированных коррозионностойких и хладостойких труб в CO₂ - содержащих средах температура отпуска подбирается индивидуально: сталь 08ХФА с более высоким содержанием углерода (0,09%) ~ 600°С, сталь 08ХМФА ~ 500°С и 05ХГБ ~ 300°С.

Коррозионные свойства

Изменение коррозионных характеристик приведены в таблице 5.2. Полученные значения ВР, СКРН и скорости углекислотной коррозии свидетельствуют, что исследуемые стали имеют повышенную коррозионную стойкость в нефтепромысловых средах по сравнению с традиционно используемыми трубными сталями 20, 20Ф, 17Г1, 09Г2С.

Таблица 5.2 – Зависимость коррозионных свойств сталей 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ от температуры отпуска

Марка стали	Режим термообработки	ВР		СКРН		V _{CO₂} , мм/год
		CLR, %	СТР, %	% от σ_t	K _{ISSC} , МПа/м ^{1/2}	
08ХФА	Закалка 930°С	0	0	75	-	2,30
	930°С + отпуск 200°С	0	0	75	-	1,83
	930°С + отпуск 300°С	0	0	75	30,6	2,24
	930°С + отпуск 400°С	0	0	75	31,0	1,79
	930°С + отпуск 500°С	0	0	75	56,9	1,65
	930°С + отпуск 600°С	0	0	75	58,4	1,75
	930°С + отпуск 700°С	0	0	75	61,8	1,94
08ХМФА	Закалка 930°С	0	0	75	-	1,20
	930°С + отпуск 200°С	0	0	75	-	1,25
	930°С + отпуск 300°С	0	0	75	-	1,30
	930°С + отпуск 400°С	0	0	75	-	1,60
	930°С + отпуск 500°С	0	0	75	-	1,69
	930°С + отпуск 600°С	0	0	75	-	1,41
	930°С + отпуск 700°С	0	0	75	-	1,40
05ХГБ	Закалка 930°С	0	0	70	-	2,07
	930°С + отпуск 200°С	-	-	-	-	-
	930°С + отпуск 300°С	0	0	70	-	2,07
	930°С + отпуск 400°С	0	0	70	-	1,93
	930°С + отпуск 500°С	0	0	70	-	1,93
	930°С + отпуск 600°С	0	0	70	-	1,40
	930°С + отпуск 700°С	-	-	-	-	-

Интересный и неожиданный результат заключается в том, что отпуск низкоуглеродистых сталей со структурой речного бескарбидного бейнита практически не влияет на интенсивность углекислотной коррозии. При увеличении температуры отпуска до 700°С структурное состояние переходит от речного бескарбидного бейнита к феррито-карбидной смеси, при этом скорость

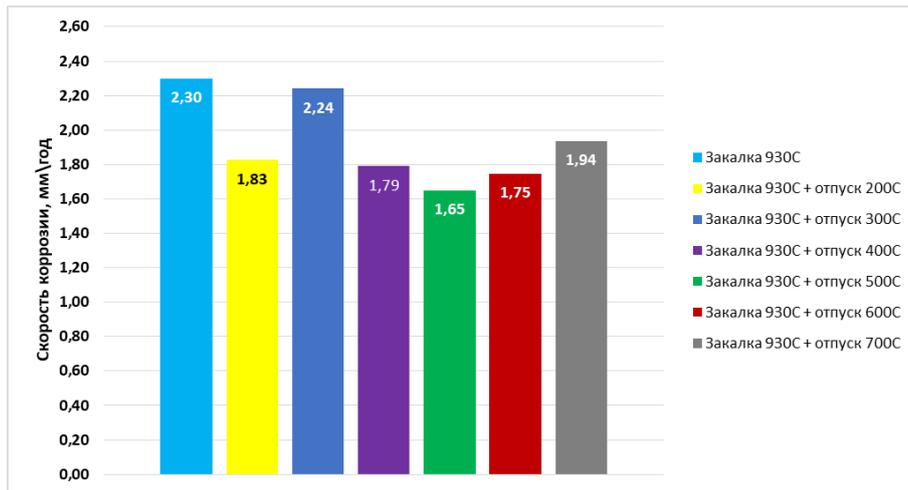
углекислотной коррозии остается почти неизменной. Это наблюдается для всех исследуемых сталей (таблица 5.2, рисунок 5.9 – рисунок 5.10). Корректность полученных значений скорости коррозии также подтверждают близость и сходство кривых изменения концентрации Fe^{+2} в коррозионной среде во время испытаний (рисунок 5.10). Эти кривые также отражают кинетику развития коррозионных процессов и влияние продуктов коррозии на интенсивность коррозионного разрушения. Для исследуемых сталей характер изменения скорости коррозии в зависимости от времени испытаний аналогичен (рисунок 5.10).

По существующим представлениям скорость углекислотной коррозии сталей определяется формированием на поверхности слоя продуктов коррозии. Хром и молибден концентрируются в продуктах коррозии, образуя аморфные фазы $Cr(OH)_3$ и $Mo(OH)_3$ [66, 67, 95], обеспечивающие защитные свойства продуктов коррозии. В формировании защитных свойств продуктов коррозии участвуют только Cr и Mo, содержащиеся в твёрдом растворе. В связанном состоянии в виде карбидов они инертны и исключаются из процесса. В исследуемых низкоуглеродистых сталях в диапазоне температур отпуска до 600 °C образование специальных карбидов с участием Mo и Cr практически не происходит, и их концентрация в твёрдом растворе не меняется, что, по-видимому, обуславливает отсутствие влияния отпуска на коррозионную стойкость. Скорость углекислотной коррозии стали 08ХМФА чуть ниже, чем у сталей 08ХФА и 05ХГБ, что связано с дополнительным вкладом Mo в защитные свойства продуктов коррозии (таблица 5.2).

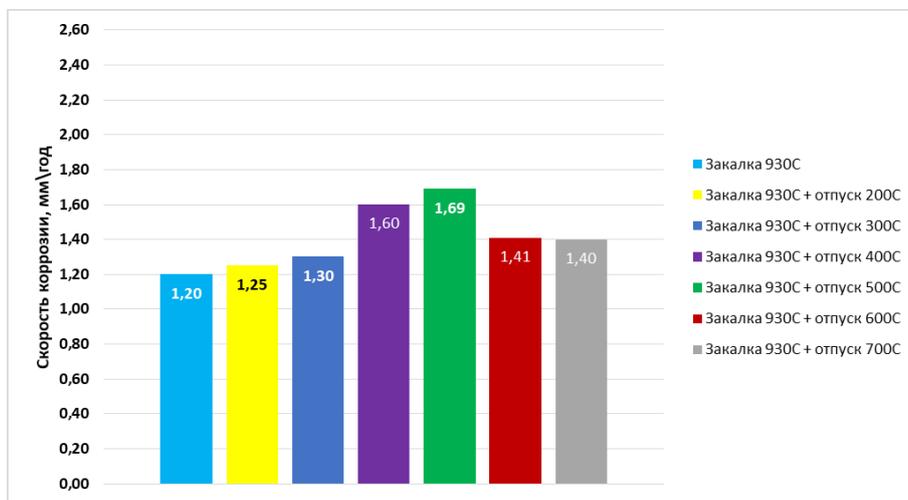
Исследуемые стали при всех режимах термообработки имеют, по существующим оценкам, повышенную стойкость к ВР и СКРН (таблица 5.2). В испытаниях на СКРН стали 08ХФА и 08ХМФА при нагрузке $0,75\sigma_T$ и стали 05ХГБ при нагрузке $0,7\sigma_T$ выдержали без разрушения 720 часов. Однако, наличие после закалки высоких остаточных напряжений и анизотропия закалочных структур определяют необходимость более жёстких условий испытаний на стойкость к СКРН образцов после закалки и низкотемпературного отпуска.

Предлагается испытания на СКРН проводить при напряжениях 0,8 или 0,85 от $\sigma_{0,2}$, определенного при механических испытаниях на растяжение данной группы образцов.

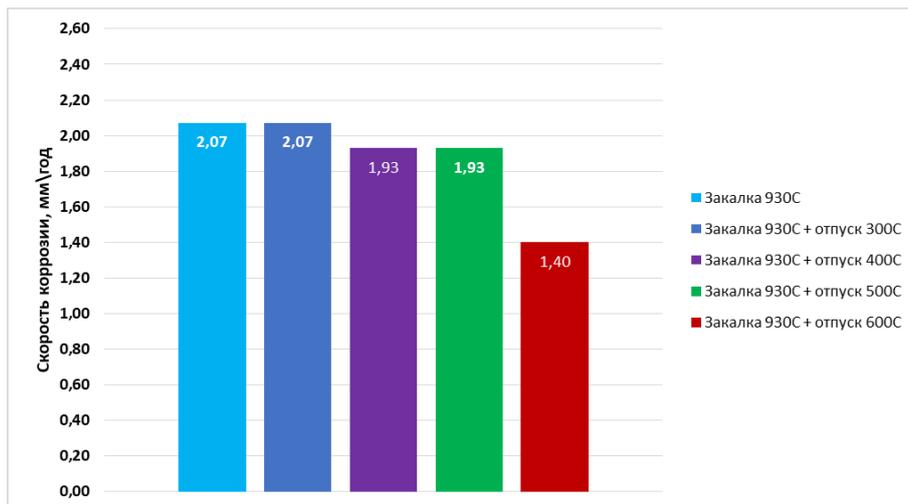
Полученные результаты, что стойкость к углекислотной коррозии сталей со структурой речного бескарбидного бейнита не изменяется с ростом температуры отпуска, позволили более обоснованно выбирать режимы термической обработки. При изготовлении нефтегазопроводных труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей с бейнитной структурой можно использовать закалку из аустенитной области в воду + средний отпуск (вместо однократной или двукратной закалки + высокий отпуск), что обеспечивает оптимальное сочетание более высоких механических и коррозионных характеристик в нефтепромысловых средах, содержащих агрессивные компоненты. Средний отпуск в сталях с такими структурами позволяет сохранить высокие прочностные свойства, снимает наиболее опасные остаточные напряжения и обеспечивает формирование карбидной фазы. Исключить отпуск или ограничиться низкотемпературным отпуском можно для труб, работающих в средах с низким содержанием H_2S , или, если используемая сталь выдерживает более жёсткие испытания на СКРН. В предложенной технологии термической обработки (без высокого отпуска) для сталей, микролегированных V и Nb, выделение карбонитридных частиц этих элементов должно происходить на стадии образования бейнитных структур.



а)

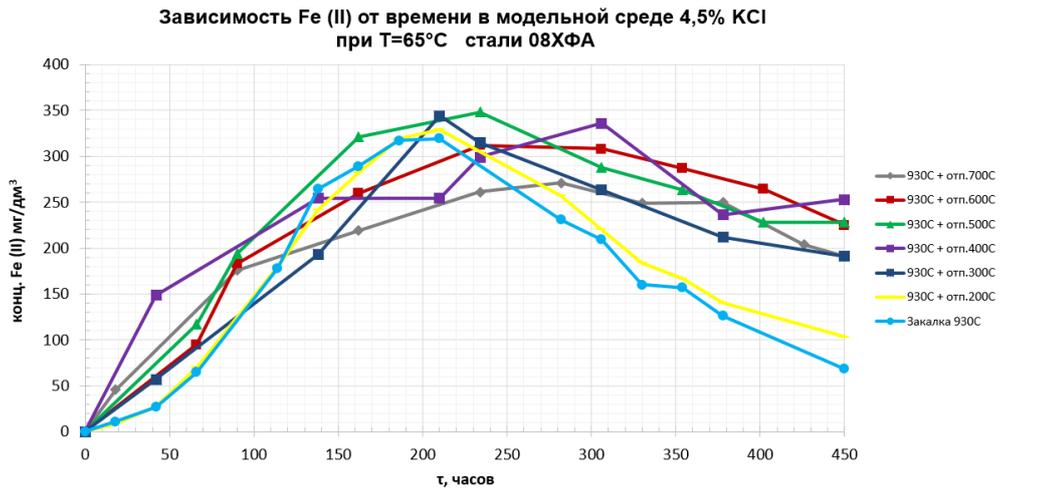


б)

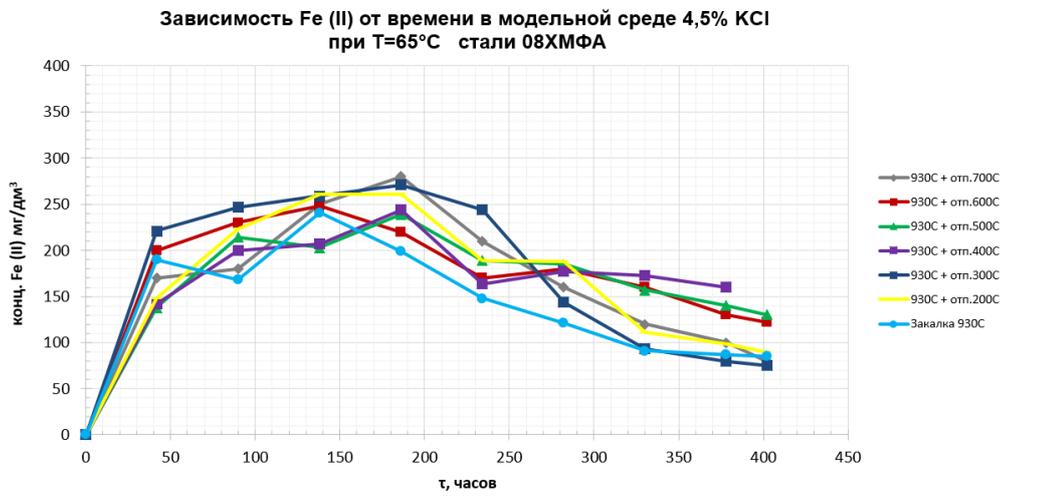


в)

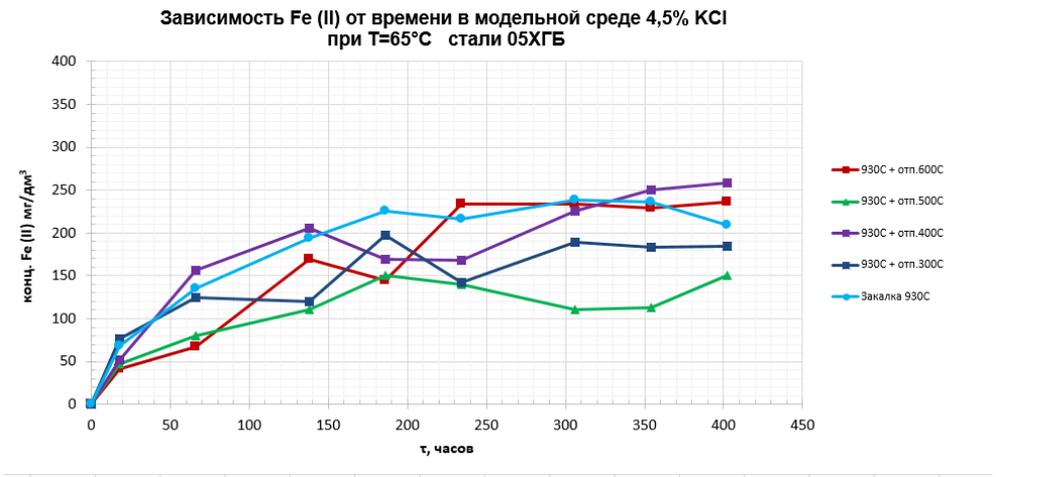
Рисунок 5.9 – Зависимость скорости углекислотной коррозии от температуры отпуска: а) сталь 08ХФА, б) сталь 08ХМФА, в) сталь 05ХГБ



а)



б)



в)

Рисунок 5.10 – Зависимость концентрации Fe^{+2} в модельной среде от времени испытаний при коррозионных испытаниях на стойкость к CO_2 -коррозии: а) сталь 08ХФА, б) сталь 08ХМФА, в) сталь 05ХГБ

5.2 Производство обсадных труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей

В нефтегазовой отрасли широко используются обсадные трубы класса прочности K55 по API 5CT, характеризующиеся высокой разностью между пределом прочности и пределом текучести ($\sigma_B - \sigma_T \geq 103 \text{ МПа}$). В зависимости от способа производства данные трубы разделяют на бесшовные и электросварные. Получить требуемые свойства для бесшовных труб можно за счет нормализации с прокатного нагрева, в результате которой формируется феррито-перлитная микроструктура. Для электросварных труб удобнее применять стали с пониженным содержанием углерода, что облегчает как процесс изготовления рулонной стали, так и процесс сварки труб. Их механические характеристики достигаются контролируемой прокаткой с ускоренным охлаждением, в результате чего формируется феррито-бейнитная структура, обладающая высокой прочностью и трещиностойкостью, но имеющая малую разность $\sigma_B - \sigma_T$. Обеспечить высокие прочностные свойства класса прочности K55 электросварных трубы можно используя дополнительную термическую обработку.

В качестве объектов исследования были выбраны стали, которые находят широкое применение для производства нефтегазопроводных труб. Химический состав этих сталей представлен в таблице 2.1. Данные стали относятся к низкоуглеродистым, экономнолегированным и отличаются друг от друга системами легирования.

5.2.1 Результаты исследований

Лабораторная термическая обработка

В качестве базового режима термической обработки были выбраны: закалка + отпуск.

В процессе закалки из аустенитной области и дальнейшего отпуска низкоуглеродистых сталей формируется структура мелкозернистой феррито-карбидной смеси, характеризующаяся высокими прочностными свойствами и пластичностью. Изменение температуры отпуска приводит к изменению временного сопротивления и предела текучести, но разница между этими показателями ниже требований класса K55. Достичь нужные показатели (≥ 103 МПа) возможно за счет увеличения в структуре объема ферритных зерен. Соответственно, в качестве варьируемого параметра термической обработки была выбрана температура закалки. Температура нагрева под закалку 900°C отвечает однофазному аустенитному состоянию. Температуры 860 , 830 и 800°C это температуры межкритического интервала температур, определяющие соотношение объемов аустенита и феррита. Выбранные режимы термической обработки представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Режимы термической обработки

Марка стали	Режим ТО
08ХМФА	Закалка 900°C в воду
	Закалка 860°C в воду
	Закалка 830°C в воду
	Закалка 800°C в воду
	Закалка 900°C в воду + отпуск 500°C
	Закалка 860°C в воду + отпуск 550°C
	Закалка 830°C в воду + отпуск 500°C
	Закалка 800°C в воду + отпуск 500°C
09Г2С	Закалка 900°C в воду
	Закалка 860°C в воду
	Закалка 830°C в воду
	Закалка 800°C в воду
	Закалка 900°C в воду+ отпуск 500°C
	Закалка 860°C в воду+ отпуск 600°C
	Закалка 830°C в воду+ отпуск 500°C
	Закалка 800°C в воду+ отпуск 500°C
05ХГБ	Закалка 900°C в воду
	Закалка 860°C в воду
	Закалка 830°C в воду
	Закалка 800°C в воду
	Закалка 900°C в воду + отпуск 500°C
	Закалка 830°C в воду + отпуск 500°C

Время изотермической выдержки в лабораторной печи составляло 30 минут. Закалка образцов осуществлялась путем погружения в бак с водой. Скорость охлаждения составляла более 100°С/сек. После проведения закалки, образцы были испытаны на одноосное растяжение.

Температура последующего отпуска выбиралась по результатам механических испытаний из интервала: 500°С – 600°С в зависимости от уровня прочностных свойств. Время изотермической выдержки в печи при отпуске составляло 30 минут.

Полученные значения прочностных характеристик после всех режимов ТО представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний на растяжение

Марка стали	Режим ТО	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	δ_5 , %	Разность $\sigma_B - \sigma_T$
08ХМФА	Закалка 900С в воду	875	755	0,86	19,0	120
	Закалка 860С в воду	790	655	0,83	20,0	125
	Закалка 830С в воду	740	555	0,75	24,0	185
	Закалка 800С в воду	730	565	0,78	22,0	165
	Закалка 900С в воду + отпуск 500С	745	680	0,91	18,0	65
	Закалка 860С в воду + отпуск 550С	675	545	0,81	23,0	130
	Закалка 830С в воду + отпуск 500С	655	520	0,79	23,0	135
	Закалка 800С в воду + отпуск 500С	625	510	0,82	26,0	115
09Г2С	Закалка 900С в воду	1150	1030	0,90	16,5	120
	Закалка 860С в воду	1110	990	0,89	16,5	120
	Закалка 830С в воду	900	760	0,84	17,0	140
	Закалка 800С в воду	835	670	0,80	20,5	165
	Закалка 900С в воду + отпуск 500С	835	795	0,95	20,0	40
	Закалка 860С в воду + отпуск 600С	665	585	0,88	22,0	80
	Закалка 830С в воду + отпуск 500С	690	585	0,85	25,0	105
	Закалка 800С в воду + отпуск 500С	640	505	0,79	25,5	135
05ХГБ	Закалка 900С в воду	690	520	0,75	26,0	170
	Закалка 860С в воду	610	450	0,74	30,0	160
	Закалка 830С в воду	605	455	0,75	26,0	150
	Закалка 800С в воду	595	445	0,75	28,5	150
	Закалка 900С в воду + отпуск 500С	575	485	0,84	27,0	90
	Закалка 830С в воду + отпуск 500С	515	410	0,80	25,0	105
Требования API 5СТ, гр прочности K55						
	\geq	655	379	-	13	103
	\leq	-	552	-	-	-

Режимы закалки 900 и 860°С образцов стали 09Г2С характеризуются крайне высокими прочностными свойствами. Прочностные характеристики плавно уменьшаются при переходе температуры закалки в МКИ. Снижение температуры закалки стали до 800°С приводит к уменьшению предела прочности до 830 МПа, а предела текучести до 670 МПа, что по σ_T не входит в рамки требований API 5СТ к группе прочности K55. Отпуск в диапазоне температур 500-600°С не позволяет получить требуемые свойства. Последующее увеличение температуры отпуска приведет к резкому разупрочнению из-за процессов собирательной рекристаллизации. Таким образом, сталь 09Г2С не пригодна для производства обсадных труб группы прочности K55. Сталь 05ХГБ в закаленном состоянии (закалка с температуры 900°С) имеет предел прочности 690 МПа, предел текучести 520 МПа, и разность пределов – 120МПа, что соответствует требованиям свойств K55. Понижение температуры закалки приведет к разупрочнению. Детальные исследования формирования бейнитных структур в стали 05ХГБ [145] показали, что при закалке в воду из аустенитной области и границы фазовых превращений ($A_{c3}=892^{\circ}C$), образуется феррито-бейнитная смесь с большим количеством ферритной составляющей: закалка с 920°С ~ 20% и закалка с 880°С ~40%. Соответственно, после закалки от 900°С количество избыточного феррита составляет ~ 30% и позволяет получить из стали 05ХГБ группу прочности K55.

Анализ изменения прочностных свойств стали 08ХМФА при снижении температуры закалки показывает:

- наибольшие прочностные свойства соответствуют полной закалке (выше критической точки A_{c3}): временное сопротивление 875 МПа, предел текучести 755 МПа;
- уменьшение температуры закалки приводит к снижению прочностных характеристик;
- предел текучести уменьшается с большей скоростью, чем временное сопротивление;

- закалка с температур 800 и 830°С обеспечивает наименьшее отношение предела текучести к временному сопротивлению 0,78-0,75.

- закаленные от температуры 830°С и 800°С образцы имеют достаточный запас по прочностным свойствам для класса прочности К55 и могут быть рекомендованы для последующего отпуска.

- образцы, закаленные при температурах 860°С и 900°С, имеют высокие прочностные свойства и недостаточную разницу между пределом прочности и пределом текучести.

- относительное удлинение при снижении температуры закалки увеличивается от 19 % до 24%.

Отпуск 500 – 550°С приводит к снижению прочностных свойств. Режим термической обработки: закалка 800°С + отпуск 500°С не соответствует требованиям по пределу прочности 625МПа, а прочностные свойства после закалки из аустенитной области и отпуска 500°С имеют высокие значения: $\sigma_B=745\text{МПа}$, $\sigma_T=680\text{МПа}$, $\sigma_T/\sigma_B=0,91$. Дальнейшее повышение температуры отпуска после закалки 900°С приведет к снижению как предела прочности, так и предела текучести. Получение требуемого комплекса свойств маловероятно из-за высокого соотношения пределов текучести и прочности.

Прочностные свойства отпущенных образцов после закалки 860 и 830°С имеют пограничные значения. Для выполнения требуемого уровня свойств следует с большей точностью выбирать температурный и временной режим отпуска

Металлографический анализ

Изучение механических свойств показало, что сталь 08ХМФА после термической обработки по режиму закалка из МКИ + отпуск обладает требуемыми прочностными характеристиками для получения труб класса прочности К55. Для целенаправленного выбора технологии получения обсадных труб исследовалась структура данной стали после применения различных режимов термической обработки (рисунок 5.11 – рисунок 5.12).

Микроструктура стали 08ХМФА после закалки из аустенитной области представлена мелкодисперсными бейнитными зёрнами (рисунок 5.11а). В микроструктуре просматриваются частично сохранившиеся границы бывших зёрен аустенита, по которым выделились мелкие зёрна избыточного феррита, размер зёрен которых не превышает 6 мкм, а его доля в структуре не более 8%. Размер зёрен бывшего аустенита составляет 12-15 мкм. Морфология бейнита характерна для низкоуглеродистых сталей и состоит из реек (иглок) бейнитного феррита, вдоль границ которых сформировались мелкие прослойки аустенита остаточного. При температуре отпуска 500°С в данной бейнитной структуре происходит распад прослоек остаточного аустенита и выделение мелкодисперсных карбидов (рисунок 5.12а). Иглы и рейки бейнитного феррита сохраняют свою форму и направленность. Процессы рекристаллизации не происходят. Структура придает стали высокие прочностные характеристики.

Понижение температуры закалки до 860°С формирует феррито-бейнитную структуру (рисунок 5.11б). Увеличивается доля феррита в структуре стали до 30-35%, при этом размер ферритных зёрен достигает 10 мкм. В ферритных зёрнах проявляются субграницы. Бейнитная составляющая структуры представлена реечным бейнитом со средним размером зёрен 20 мкм. Снижение температуры закалки способствовало увеличению дисперсности бейнитной структуры. Температура отпуска 550°С вызывает структурные изменения и в бейнитной и в ферритной составляющей (рисунок 5.12б). Образуются мелкодисперсные зёрна с феррито-карбидной смесью, сохраняющие свою ориентацию от бывших игл бейнита. Зёрна феррита, образовавшиеся при закалке, претерпевают рекристаллизацию и имеют более равноосную форму и их средний размер увеличивается до 15 мкм.

Понижение температуры закалки до 830°С, соответствующей МКИ, вызывает образование в структуре стали зёрен феррита и бейнита (рисунок 5.11в). Происходит увеличение доли ферритных зёрен до 70%. В зёрнах феррита наблюдается сетка из малоугловых границ. При нагреве металла в область МКИ происходит перераспределение легирующих элементов между ферритом и

аустенитом. Основная часть легирующих элементов имеет большую растворимость в аустените, поэтому зерна аустенита обогащаются всеми элементами и имеют высокую устойчивость к распаду при охлаждении. Особенно это проявляется в объемах на границах бывших зерен аустенита, где сохраняются микрообъемы остаточного аустенита, а структура внутри зерен представлена игольчатым бейнитом. В результате отпуска 500°C произошли структурные изменения только в бейнитной составляющей структуры (рисунок 5.12в). Зерна феррита, выделившиеся в результате закалки из МКИ, не изменили ни размер, ни субструктуру, а зерна с бейнито-аустенитной смесью распались на феррито-карбидную смесь.

Микроструктура стали после закалки от 800°C состоит из зерен феррита и зерен с аустенито-бейнитой смесью (рисунок 5.11г). С уменьшением температуры закалки увеличилась доля ферритных зерен до 75%. Средний размер ферритных зерен ~ 15 мкм. Слабые изменения в структуре после закалки от 830 и 800°C проявляются и в незначительном снижении прочностных свойств стали. Структурные изменения при отпуске 500°C наблюдаются преимущественно в бейнитных зернах (рисунок 5.12г). Формируются зерна феррита с внутризеренными выделениями мелкодисперсных карбидов. Субграницы в данных зернах наблюдаются. Зерна феррита не изменились по форме и размеру. В них также сохраняется сетка из субграниц. В результате отпуска выделились мелкодисперсные карбиды внутри зерен.

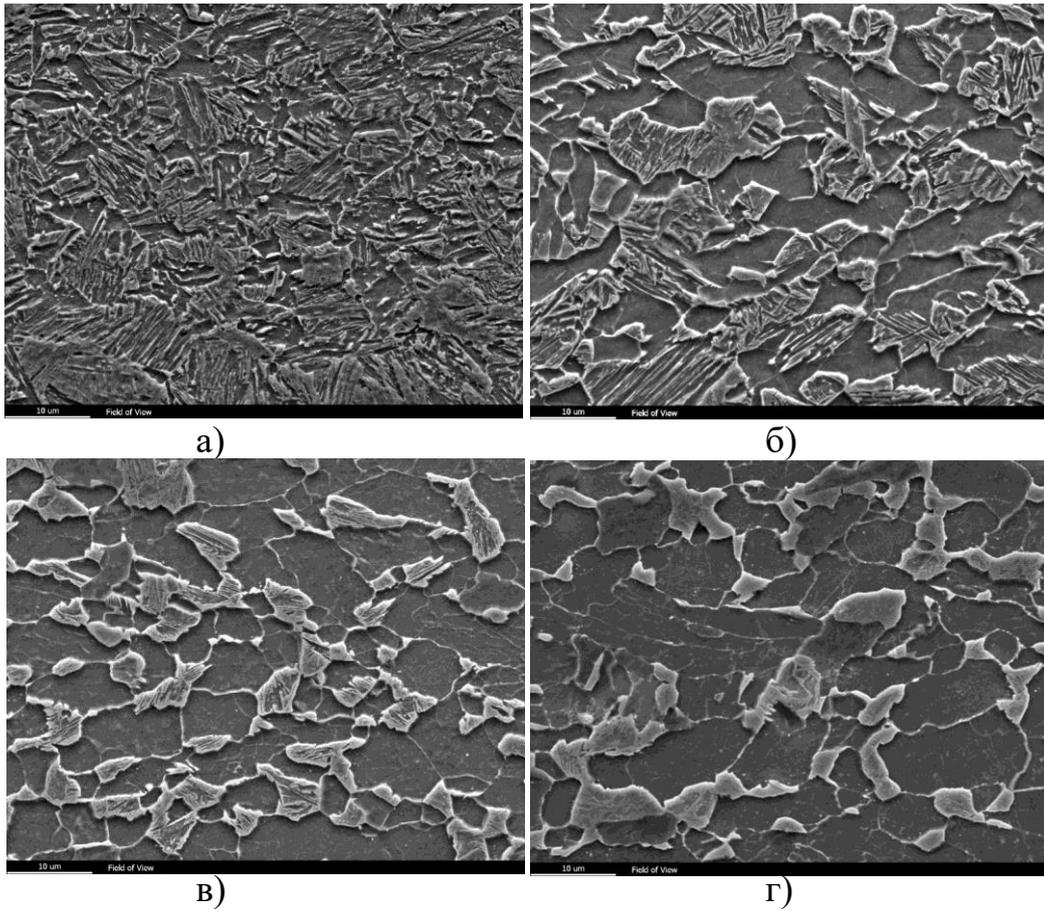


Рисунок 5.11 – Микроструктура металла из стали 08ХМФА после различных режимов закалки в воду при температурах: а) 900°С; б) 860°С; в) 830°С; г) 800°С

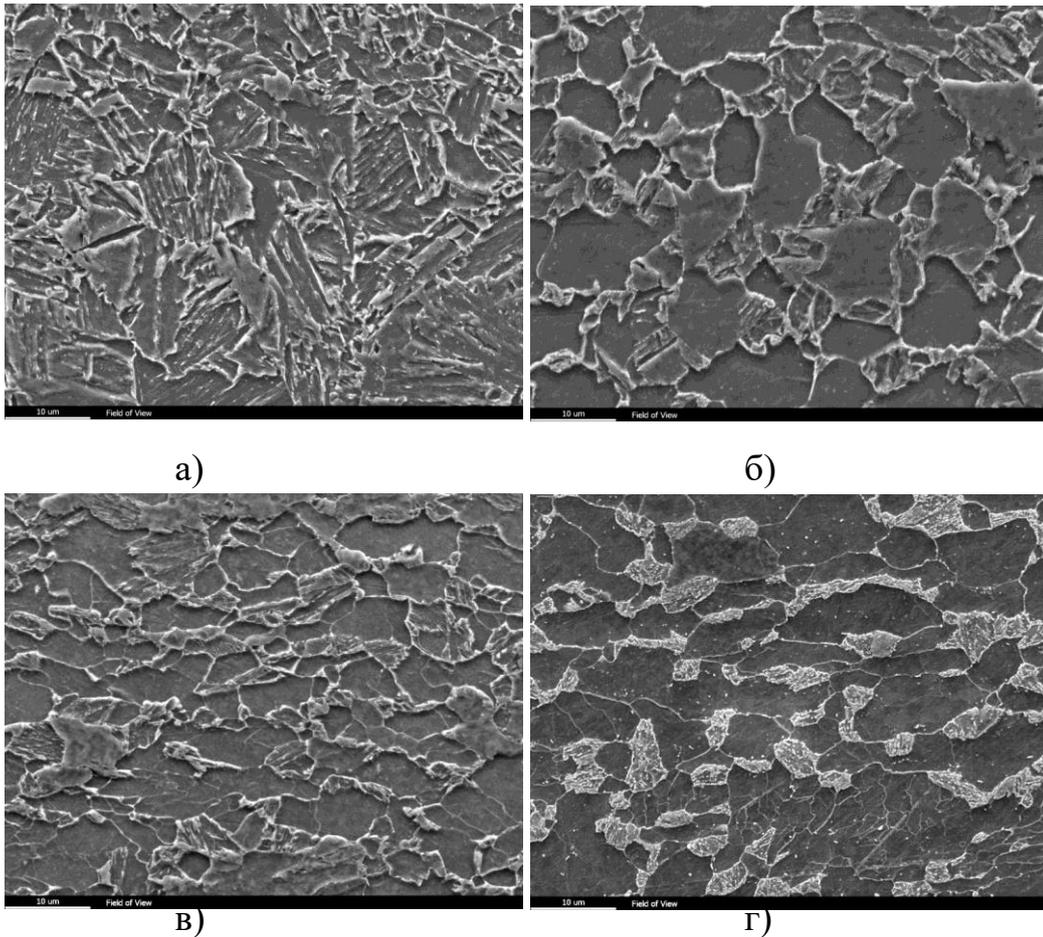


Рисунок 5.12 – Микроструктура металла из стали 08ХМФА после различных режимов: а) закалка 900°C в воду + отпуск 500°C ; б) закалка 860°C в воду + отпуск 550°C ; в) закалка 830°C в воду + отпуск 500°C ; г) закалка 800°C в воду + отпуск 500°C

Таким образом, на основе проведенных исследований подобраны режимы термической обработки, позволившие получить обсадные трубы группы прочности K55 из низкоуглеродистых низколегированных сталей 05ХГБ и 08ХМФА. Использование этих сталей значительно повышают коррозионную стойкость обсадных труб в агрессивных нефтепромысловых средах.

Выводы по главе 5

1. Прочностные свойства речного бескарбидного бейнита практически не меняются при отпуске до 400°C. Значительное разупрочнение начинается при нагреве выше 600°C и обусловлено развитием процессов рекристаллизации.

2. Стойкость к углекислотной коррозии речного бескарбидного малоуглеродистого бейнита (стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ) мало зависит от температуры отпуска.

3. Закалка и последующий отпуск в низкоуглеродистых низколегированных сталях с бейнитной закаливаемостью формируют структурное состояние, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

4. Для сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ предложены режимы термической обработки, обеспечивающие получение нефтегазопроводных труб группы прочности К60 и повышенной коррозионной стойкости.

5. Закалка с МКИ, по сравнению с обычной закалкой, сохраняя относительно высокий уровень прочности, позволяет значительно повысить пластичность низкоуглеродистых низколегированных сталей.

6. Основным фактором, определяющим устойчивый интервал отличия пределов прочности и пластичности более 103 МПа, является соотношение объемов ферритной и бейнитной составляющих двухфазных систем. Для стали 05ХГБ объем избыточного феррита составляет ~ 30%, а для стали 08ХМФА ~ 50%.

7. Получение обсадных труб группы прочности К55 обеспечивают следующие режимы термической обработки:

- для стали 05ХГБ – закалка в воду с температуры фазового превращения A_{c3} .
- для стали 08ХМФА – закалка с температур середины МКИ и последующего отпуска.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Ионы хлора в местах своей концентрации на границе раздела металл-продукты коррозии вызывают интенсивное коррозионное разрушение. Скорость локальной коррозии более чем в четыре раза превышает скорость общей коррозии.

2. Коррозионные повреждения при локальной углекислотной коррозии имеют сложную объёмную конфигурацию, состоят из многочисленных протяженных каналов и названы «червоточной» коррозией.

3. По увеличению стойкости к углекислотной коррозии в средах с высоким (27,0 г/л) содержанием ионов хлора исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 09Г2С → 13ХФА → 08ХМФА. Сталь 09Г2С из-за интенсивного коррозионного разрушения практически не пригодна к работе в углекислотной среде. Сталь 08ХМФА, с более низким углеродом и дополнительно легированная молибденом, менее подвержена локальной коррозии.

4. Показана последовательность эволюции структуры и изменение свойств речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска.

5. Распад прослоек непревращённого аустенита в бейнитной структуре стали 08ХФА происходит при низком отпуске (200°С). Подвижность углерода обеспечивает кинетику этого превращения.

6. Прочностные свойства речного бескарбидного бейнита практически не меняются при отпуске до 400°С. Значительное разупрочнение начинается при нагреве выше 600 °С и обусловлено развитием процессов рекристаллизации.

7. Стойкость к углекислотной коррозии речного бескарбидного малоуглеродистого бейнита (стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ) мало зависит от температуры отпуска.

8. Закалка и последующий отпуск в низкоуглеродистых низколегированных сталях с бейнитной закаливаемостью формируют

структурное состояние, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

9. Для сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ предложены режимы термической обработки, обеспечивающие получение нефтегазопроводных труб группы прочности К60 с повышенной коррозионной стойкости.

10. Закалка с МКИ, по сравнению с обычной закалкой, сохраняя относительно высокий уровень прочности, позволяет значительно повысить пластичность низкоуглеродистых низколегированных сталей.

11. Основным фактором, определяющим устойчивый интервал отличия пределов прочности и пластичности более 103 МПа, является соотношение объемов ферритной и бейнитной составляющих двухфазных систем. Для стали 05ХГБ объем избыточного феррита составляет ~ 30%, а для стали 08ХМФА ~ 50%.

12. Получение обсадных труб группы прочности К55 обеспечивают следующие режимы термической обработки:

- для стали 05ХГБ – закалка в воду с температуры фазового превращения A_{c3} .
- для стали 08ХМФА – закалка с температур середины МКИ и последующего отпуска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М: Металлургия. 1986. 408 с.
2. Энтин Р.И. Превращение аустенита в стали. М: Металлургия.1960. 252 с.
3. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite in Steels. Second edition. London: University Press, Cambridge. 2001. 479 p.
4. Quantitative Structure-Property Relationships for Complex Bainitic Microstructures / Commission of European Communities ECSC Sponsored Research Project // Swedish Institute for Metals Research, SIMR Report: IM-2004-247.07. 157 p.
5. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. М: Металлургиздат. 2012-696 с.
6. Иоффе А.В. Освоение бейнитных структур в производстве трубных сталей. /Перспективные материалы. Тольятти: ТГУ. 2017. Т.6. Гл.3 с.153-196.
7. Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки сталей. М.: Наука и технология. 2002. 519 с.
8. Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. Пер. с англ. М: Металлургия. 1982. 183 с.
9. Рудской А.И. Научные основы управления структурой и свойствами сталей в процессах термомеханической обработки.М.:РАН. 2019. 276 с
10. Atlas for Bainitic Microstructures. – 1992. – Vol. 1. – ISIJ, Tokyo.
11. G.P. Krielaart, J. Sietsma, S. van der Zwaag // Mater. Science Engin. 1997. – Vol. 237A. Pp. 216–223.
12. M. Hillert. The Nature of Bainite // ISIJ International. – 1995. Vol. 35. – Pp. 1134– 1140.
13. B.L. Bramfitt and J.G. Speer. A Perspective on the Morphology of Bainite // Metall. Trans. A. 1990. Vol. 21A. – Pp. 817–829.
14. H. Ohtani, S. Okaguchi, Y. Fujishiro, and Y. Ohmori. Morphology and Properties of Low-Carbon Bainite // Metall.Trans.A. 1990. Vol. 21A. – Pp. 877–888.

15. G. Krauss and S.W. Thompson. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low-and Utralow-carbon Steels // ISIJ International. 1995. Vol. 8. Pp. 937–945.
16. Wilson E.A. The $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation in Low-Carbon Irons // ISIJ Int., 1994. Vol.34, №8. P.615-630.
17. Araki T., Enomoto M., Shibata K. Microstructural Aspects of Bainitic and Bainite-like Ferritic Structures of Continuosly Cooled Low Carbon (<0,1%) HSLA Steels//Mater. Trans. JIM., 1991. Vol.32, №8. P.729-736.
18. Suikkanen P.P., Karjalainen L.P., DeArdo A.J. Effects of Carbon content on the Phase Transformation characteristics, microstructure and properties of 500 MPa grade microalloyed steels with non-polygonal ferrite microstructure // 3rd International conference on Thermomechanical Processing of Steels. Sept. 10-12. 2008 Italy, Padua, 2008. P.41-53.
19. Zajac S., Schwinn V., Tacke K.-H. Characterisation and quantification of complex bainitic microstructures in high and ultra-high strength line-pipe steels//Intern. Symposium, San Sebastian.2005. P.387-394.
20. Y.Ohmori, H.Ohtani and T.Kunitake. The Bainite in Low Carbon HSLA Steels // Transactions ISIJ. 1971. Vol.11. Pp. 250-259.
21. Шейман Е.Л. Классификация микроструктуры сталей Международного института сварки // Сварочное производство. 2006. №7. С.33-37.
22. Матросов М.Ю., Лясоцкий И.В., Кичина А.А. и др. Особенности к классификации структур низкоуглеродистых высокопрочных трубных сталей //Сталь. 2012. №1. С.65-74.
23. Счастливец В.М., Табачникова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Влияние температуры распада аустенита на морфологию бейнита и свойства низкоуглеродистой стали после термической обработки. // Физика металлов и металловедение. 2013. №5(114). С.457-467.
24. Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Калетин А.Ю. Влияние скорости охлаждения на количество остаточного аустенита при бейнитном превращении. // Физика металлов и металловедение. 2014. №10(115). С.1052-1063.

25. Калетин А.Ю., Рыжков А.Г., Калетина Ю.В. Повышение ударной вязкости конструкционных сталей при образовании бескарбидного бейнита. // Физика металлов и металловедение. 2015. №1(116). С.114-120.
26. Панов Д.О., Симонов Ю.Н., Леонтьев П.А., Калетин А.Ю., Георгиев М.Н. Формирование структуры и свойств бескарбидного бейнита в стали 30ХГСА. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. №2(728). С.13-18.
27. Мишетьян А.Р., Шабалов И.П., Чевская О.Н., Филиппов Г.А. Исследование механизма изменения структурного состояния в процессе деформационного старения и его влияния на свойства трубной стали бейнитного типа. // Бюллетень «Черная металлургия». 2018. №9. С.77-92.
28. Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Булдашев И.В. Особенности изотермического образования бескарбидного бейнита в высокоуглеродистой марганец-кремнистой стали. // Физика металлов и металловедение. 2018. №6(119). С.602-610.
29. Калетин А.Ю., Калетина Ю.В. Роль остаточного аустенита в структуре бескарбидного бейнита конструкционных сталей. // Физика металлов и металловедение. 2018. №9(119). С.946-952.
30. Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев Н.В. Наблюдение мартенситно-аустенитной составляющей в структуре низкоуглеродистой низколегированной трубной стали. // Физика металлов и металловедение. 2020. №4(121). С.396-402.
31. Майсурадзе М.В., Рыжков М.А., Антаков Е.В., Попов Н.А., Проскуряков П.А. Особенности превращений переохлажденного аустенита в современных конструкционных сталях. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. №7 (781). С.29-38.
32. Mandal M. et al. Temperature Dependence of Mechanical Properties for Advanced Line Pipe Steels With Bainitic Microstructures // Metallurgical and Materials Transaction A. 2023. P.1-15.

33. Strangwood M. Prediction and Assessment of Weld Metal Microstructures: London: University of Cambridge, 1987. 287 p.
34. Shim J.H., Byun J.S., Cho I.W., Oh Y.J., Shim J.D., Lee D.N. Hot deformation and acicular ferrite microstructure in C-Mn steel containing Ti₂O₃ inclusions // ISIJ Intern, 2000. Vol.40, №8. P.819-823.
35. Gourgueza F., Flewer H.M., Lindley T.C. Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite and martensite steel microstructures // Mater. Sci Technol, 2000. Vol.16. P.26-40.
36. Madariaga I., Gutierrez I. Role of the Particle-matrix Interface on the Nucleation of Acicular Ferrite in a Medium Carbon Microalloyed Steel // Acta Mater. 1999. Vol.47, №3. P.951-960.
37. Shim J.-H., Oh Y.-J., Sun J.Y., Cho Y.W., Shim J.-D., Byun J.-S., Lee D.N. Ferrite Nucleation Potency of Non-metallic Inclusions in Medium Carbon Steels // Acta Mater. 2001. Vol.49. P.2115-2122/
38. Furuhashi T., Yamaguchi J., Sigita N., Miyamoto N., Maki T. Nucleation of Proeutectoid Ferrite on Complex Precipitates in Austenite // ISIJ Intern. 2003. Vol.43. P.1630-1639.
39. Zajac S., Medina S.F., Schwinn V., Osta A., De Santis M., Herman G. Grain refinement by intragranular ferrite nucleation on precipitates in microalloyed steels: Final report. EUR 22451: Technical steel research – physical metallurgy and design of new generic steel grades. Luxembourg: Official Publ. of the European Communities, 2007. 149 p.
40. G.C. de Andres., Caballero F.G., Cardevila C., San Martin D. Revealing austenite grain boundaries by thermal etching advantages and disadvantages // Mater. Charact., 2003. Vol.49. P.121-127.
41. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. СО₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. М: ОАО «ВНИИОЭНГ». 2003. 188 с.
42. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надёжности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М: ОАО «ВНИИОЭНГ». 2005. 322 с.

43. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений. Учебное пособие для ВУЗов. М. 1999. 75 с.
44. Покрепкии Б.В. Разработка нефтяных и газовых месторождений. Волгоград: ИнФолио. 2008
45. Сургучев М.П. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М: Недра . 1985. 308 с.
46. Балинт В., Бан А., Допешап Ш., Забродин П.И., Терек Я. Применение углекислого газа в добыче нефти. М. :Недра. 1977. 240 с.
47. Хромых Л.Н., Литвин А.Т., Никитин А.В. Применение углекислого газа в процессе повышения нефтеотдачи пластов // Вестник Евразийской науки. 2018. Т.10. №5. С.1-10.
48. Трухина О.С., Синцов И.А. Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. 2016. №3. С.205-209.
49. Итоги программы повышения надёжности трубопроводов (2015-2019) URL:<https://www.rosneft.ru/press/today/item/201665>
50. Иоффе А.В. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтепромысловых труб: автореф. дис. докт.техн.наук. Пенза.2018.43 с.
51. Брэгман, Дж. Ингибиторы коррозии / Дж. Брэгман. // Пер. С англ. – М.: Химия, 1966. 312 с.
52. Зорькин, Л.М. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР / Л.М. Зорькин. – М. 1989. 382 с.
53. Гоник, А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения/ А.А. Гоник. - М. Недры, 1976. 192 с.
54. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин; под ред. А.М. Сухотина. – Л.:Химия, 1989. – 456 с.

55. Топольников, А.С. прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин / А.С. Топольников // Инженерная практика. 2011. №8. С.94-101.
56. Crolet, J. A tentative method for prediction the corrosivity of wells in new CO₂ fields / J. Crolet, M.Bonis // Materials Performance. – 1986. V. 25. No.3.PP.41-49.
57. Crolet, J. Mechanisms of uniform corrosion under corrosion deposits / J. Crolet, // Journal of materials science/ - 1993. No. 28 PP. 2589-2606.
58. Ikeda, A. Prevention of CO₂ Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods / A. Ikeda, S. Mukai, M.Ueda // Corrosion/84. Paper 289. St.Louis
59. Dugstad, A. Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion / A. Dugstad // Corrosion NACEexpo / - 2006. №06111. P1-18
60. Paolinelli, L.D. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion / L.D. Paolinelli, T. Perez, S.N. Simison // Corrosion Science / - 2008. №50. PP. 2456–2464.
61. Perez, T. Surface effects on the electrochemistry of iron and carbon steel electrodes in aqueous CO₂ solutions / T. Perez, G. Fitzsimons // Corrosion / - 1996. №1. P1-19.
62. Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах / Перспективные материалы. Учебное пособие. Тольятти: ТГУ. 2017.Т.VII. Глава 4. С.115-166.
63. Nice P.I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells/ P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2000». 2000. p.154
64. Nice P.I. The effect of microstructure and chromium alloying content to the corrosion resistance of low-alloy steel well tubing in seawater injection service/ P.I. Nice, M. Ueda // «Corrosion 98». 1998. p. 3.
65. Kermani M. B. Development of low carbon Cr-Mo steels with exceptional corrosion resistance for oilfield applications/ M. B. Kermani, J. C. Gonzales, C. Linne, M. Dougan, R. Cocharane // «Corrosion 2000-2001». 2000-2001. p.65.

66. Dugstad A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion-part 1: mechanism / A. Dugstad // «Corrosion 2015». 2015. NACE. Houston. TX Paper №5826.
67. Kondo Keiichi, Choi Yoon-Shoi, Nesic Srdjan. Effect of Small Amount of Cr and Mo on Aqueous CO₂ Corrosions of Low-Alloyed Steel and Formation of Protective FeCO₃ in Near-Saturation Conditions.//Corrosion/2022. Paper No 4100.
68. Ueda, F. Ikeda M. Effect of microstructure and Cr content in steel on CO₂ corrosion // CORROSION 96. 1996. 13 p.
69. Kermani, M.B. Development of low carbon Cr-Mo steels with exceptional corrosion resistance for oilfield applications / M.B. Kermani, C Gonzales, C. Linne, M. Dougan // Corrosion 2001. p. 65.
70. Nose, K. Corrosion properties of 3%Cr steels in oil and gas environments / K. Nose, H. Asahi, P.I. Nice, J. Martin // Corrosion 2001. p. 82.
71. Crolet, J. L. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers // CORROSION 96 – 1996. p. 4
72. Зорькин Л.М. Генезис газов подземной гидросферы (в связи с разработкой методов поиска залежей углеводородов) //Геоинформатика. 2008.№1.С.45-53
73. Ежов, А.С. Закономерности распространения свободной углекислоты в подземных водах Волго-Уральской нефтегазоносной области / А.С. Ежов, А.В. Лукин // Геохимия. – 1979. - №5, С. 781-785.
74. Popperling, R., Untersuchungen zur H-induzierten Riskorrosion-Teil 2: Vergleichende Untersuchungen zur Wasserstoffpermeation und Spannungsrisikokorrosion / W. Schwen, R. Popperling // "Werkst und Korros", 1979, 30, N9, P. 612-619.
75. Shokrollah Hassani, Thanh Nam Vu, Nor Roslina Rosli etc. Wellbore integrity and corrosion of low alloy and stainless steels in high pressure CO₂ geologic storage environments: An experimental study //International Journal of Greenhouse Gas Control. 2014/#23.P.30-43

76. Y.Y. Li, Z.Z. Wang, G.Y. Zhu etc. Developing a water chemistry model in the CO₂-mixed salts – H₂O system to predict the corrosion of carbon steel in supercritical CO₂-containing formation water. //Corrosion Science. 2021.P.192
77. Dugstad A., Hemmer H., Seiestein H. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation.//”Corrosion 2000” Houston, TX NACE International. 2000. P.24.
78. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Федотова А.В. Разрушение соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов во время эксплуатации //Нефтяное хозяйство.2022.№4.С.90-96.
79. Рыхлевская, М.С. Влияние химического состава и структуры низколегированных трубных сталей на закономерности сульфидной коррозии: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук (05.16.01) / Рыхлевская Марина Станиславовна; Тольяттинский политехнический институт. – Тольятти, 1998. – 20 с.
80. Crolet, J. pH measurement under high pressure of CO₂ and H₂S / J. Crolet, M.Bonis // Materials Performance. – 1984. V. 23. No.5.PP.35-42.
81. Smith, S.N Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environment/S.N. Smith and M.Joosten//CORROSION/2006.Paper no.06115
82. Bonis M., Girgis M. etc. Weight Loss Corrosion with H₂S: Using Past Operations for Designing Future Facilities //CORROSION/2006.2006.Paper no.06122
83. Kun-Lin J.L., Netic S. The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by Using the EIS technique //CORROSION/2005. 2005 Paper no.05630.
84. Choi Y.S., Netic S. etc. Effects of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions// Electrochemical Acta 56.2011. pp.1752-1760.
85. Li D.P. et al Effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H₂S and CO₂// International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. Volume 21. Number 4. April 2014. P.388

86. Okonwoo P.S., Shakoor R.A., Soliman A. Corrosion Behavior of API X-80 Steel in Hydrogen Sulfide Environment at Different Temperatures // Corrosion. 2016. Paper no.7313.
87. Larsen J., Fontenay F. et al Investigation of Under Deposit Corrosion (UDC) in Halfdan Production Tubulars // Corrosion.2016.Paper no. 7165.
88. Kvarekval J., Sveningsen J. Effect of Iron Sulfide Deposits on Sour Corrosion of Carbon Steel // Corrosion. 2016. Paper no.7313.
89. Qing-he-Zhao., Wei Liu et. al Effect of W and Mo on the corrosion behavior of low alloy steels in O₂-H₂S-CO₂ humidity corrosion environment //Corrosion. 2016.Paper no.7319.
90. Songle L., Wei Liu et al. Effect of chromium and H₂S on corrosion performance of 3 Cr steel under CO₂-H₂S environment //Corrosion. 2016. Paper no. 7362
91. Ning J., Zheng Y. et al The Role of Iron Sulfide Polymorphism in Localized H₂S Corrosion of Mild Steel // Corrosion . 2016. Paper no. 7502.
92. Mitzithra M.E., Paul S. Scaling investigation of API 5L X65 steel in a sweet followed by a sour environment // Corrosion. 2016. Paper no.7623
93. Pessu F., Hua Y. et al An investigation of the overall corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments // Corrosion. 2016. Paper no. 7643
94. Feng R., Beck J. et al Effects of CO₂ and H₂S on Corrosion of Martensitic Steels in NaCl at Low Temperature // Corrosion .2016. Paper no.7659
95. Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Научные основы разработки и создания сталей для производства нефтепромысловых труб повышенной прочности и коррозионной стойкости // Вектор Науки Тольяттинского государственного университета. 2019. №1 (47). С.13-21.
96. Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Трифонова Е.А., Суворов П.В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к углекислотной коррозии //МиТОМ. 2010. №2. С.9-14.

97. Зырянов А.О., Выбойщик М.А., Иоффе А.В. и др. Влияние легирования сталей хромом и ванадием на интенсивность углекислотной коррозии // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2019. №11. С.57-63.
98. Muraki T., Nose K. et al Development of 3% chromium linepipe steel // "Corrosion 2003". 2003. NACE. Houston. TX. P.117
99. Kermani M.B., Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production- a compendium // "Corrosion 59". 2003. P.659-683.
100. Paolinelli L.D., Perez T. et al The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidiazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention // "Mater. Chem. Phys.". 2011. №126. P.938-947.
101. Dugstad A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion part 1: mechanism // "Corrosion 2006". 2006. NACE. Houston. TX. P.111.
102. Carvalho D.C., Joia C.J.B. et al Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium // "Corrosion Science". 2005. P.2974-2986.
103. Muraki T., Hara T. et al Effects of chromium content up to 5% and dissolved oxygen on CO₂ corrosion // "Corrosion 2002". 2002. NACE. Houston. TX. P.272
104. Takabe H., Ueda M. Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sweet and sour environments // "Corrosion 2002". 2002. Paper No.41. NACE. Houston. TX.
105. Pigliacampo L., Gonzales J.C. et al Window of application and operational track record of low carbon 3Cr steel tubular // "Corrosion 2006"/.2006. NACE. Houston.TX. P.113.
106. Bosch C., Jansen J-P. et al Influence of chromium contents of 0,5 to1,0 % on the corrosion behavior of low alloy steels for large-diameter pipes in CO₂ containing aqueous media. //Corrosion 2003. Paper №18. P.1-19.
107. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. №10. С.15-22.

108. Зырянов А.О. Исследование коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ в высоко агрессивных нефтепромысловых средах и усовершенствование технологии термической обработки этих труб. Автореферат дис. канд. техн. наук. Самара. СГТУ. 2018. 23 с.

109. Матросов Ю.И. Механизм влияния микродобавок ниобия на микроструктуру и свойства толстолистовых низколегированных трубных сталей. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. №8. С.18-26.

110. Матросов Ю.И. Сопоставление влияния микродобавок Nb, Ti, V на процессы формирования микроструктуры низкоуглеродистой низколегированной стали. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. №3. С.25-31.

111. Lopez D.A., Schreiner W.H., de Sanchez S.R. et al The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization // “*Appl. Surf Sci. 2003*”. 2003. №207 (1-4). P.69-85.

112. Lopez D.A., Simison S.N., de Sanchez S.R. The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion EIS studies on the inhibition efficiency on benzimidazole // “*Electrochim. Acta 2003*”. 2003. №48(7). P.845-854.

113. Mora-Mendoza J.L., Turgoose S. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions // “*CorrosSci 2002*”. 2002. №44. P.1223-1246.

114. Crolet J.L., Thevenot N., Nestic S. The role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers // “*Corrosion 1998*”. 1998. №54. P.194-203.

115. Chitwood G., Coyle W., Hilts R. A case history analysis of using plain carbon alloy steel for completion equipment in CO₂ service // “*Corrosion 1994*”. 1994. Houston. TX: NACE International. P.20

116. Palacios C.A., Shadley J.R. Characteristics of corrosion scales in a CO₂ saturated NaCl brine // “*Corrosion 1991*”. 1991. №47(2). P.122-127.

117. Palacios C.A., Shadley J.R. CO₂ corrosion of N-80 steel at 71°C in a two-phase flow system // “*Corrosion 1993*”. 1993. №49(8). P.686-693.

118. Ueda M., Takabe H. Effect of environmental factor and micro-structure on morphology of corrosion products in CO₂ environments // “Corrosion 1999”.1999. Houston.TX: NACE International. P.13

119. Stegmann D.W., Hausler R.H., Cruz C.I. et al Laboratory studies on flow induced localized corrosion in CO₂/H₂S environments. Part I: Development of test morphology // “Corrosion 1990”.1990. Houston. TX: NACE International. P.5

120. Юдин П.Е., Пугачева Т.М., Кондратьева Л.А. и др. Исследование влияния микроструктуры стали 20 на скорость углекислотной коррозии. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. №6. С.61-65.

121. Зырянов А.О., Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Влияние микроструктуры к термической обработки на стойкость сталей к углекислотной коррозии. // *Металловедение и термическая обработка металлов*.2019.№2.С.39-45.

122. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Денисова Т.В. и др. Особенности формирования структуры в низколегированной стали 08ХМФБЧА при закалке и отпуске. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012.№10.С.34-39.

123. Колбасников Н.Г., Сахаров М.С., Кузин С.А. и др. О стабильности непревращенного аустенита в М/А – фазе бейнитной структуры низкоуглеродистой стали. // *Металловедение и термическая обработка металлов*.2021.№2.С.3-9.

124. Колбасников Н.Г., Кузин С.А., Тетерятников В.С. и др. О роли мартенитно-аустенитной составляющей бейнитной структуры в формировании свойств трубной стали. 2. Деформационная и термическая стабильность аустенита. // *Металловедение и термическая обработка металлов*.2022.№3.С.3-12.

125. Колбасников Н.Г., Зайцев А.М., Адигамов Р.Р. и др. О роли мартенситно-аустенитной составляющей бейнитной структуры в формировании свойств трубной стали. 3.Влияние мартенситного превращения аустенита в МА-составляющей бейнита на пластичность стали. // *Металловедение и термическая обработка металлов*.2022.№10. С.12-19.

126. МЕТОДИКА ЛКИ № 004-2011 (Редакция №6) Оценка скорости общей коррозии в модельной CO₂ -содержащей среде. – Самара: ИТ-Сервис, 2021. – 20 с.
127. ANSI/NACE Standard TM0177-96 Item No. 21212 Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.
128. NACE Standard TM0284. Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking», NACE International, Houston.
129. Выбойщик М.А., Князькин С.А. Опытные промышленные испытания труб нефтяного сортамента. //Вектор Науки Тольяттинского государственного университета.2013.№3(45) с.31-37
130. Выбойщик М. А., Зырянов А. О., Федотова А. В., Грузков И.В. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H₂S и Cl // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 2 (48). С. 6-17.
131. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Ревякин В.А., Грузков И.В. Дegrаdация и разрушение нефтегазопроводных труб в средах с высоким содержанием углекислого газа и ионов хлора. //Деформация и разрушение материалов. 2020. № 4. С. 29-36.
132. Иоффе А. В., Тетюева Т. В., Ревякин В. А., Борисенкова Е. А., Князькин С. А., Денисова Т. В. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С. 22—28.
133. Выбойщик М. А., Иоффе А. В., Борисенкова Е. А., Денисова Т. В., Сорокин А. В. Коррозионная повреждаемость нефтепроводных труб из хром-молибденсодержащих сталей в условиях высокой агрессивности добавленной среды // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С. 29—33.

134. Выбойщик М. А., Марченко Л. Г., Грехов А. И. Структура и свойства труб из малоуглеродистой стали после закалки от межкритического интервала температур и отпуска // Технология металлов. 2003. № 8. С. 2—6.

135. Маковецкий А. Н., Табатчикова Т. И., Яковлева И. Л., Терещенко Н. А., Мирзаев Д. А. Формирование структуры низколегированной трубной стали при нагреве в межкритическом интервале температур // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 7. С. 744—755.

136. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Перспективные материалы. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах. – Тольятти : изд. ТГУ, 2017. Гл.4; Т.VII. – с.115-160.

137. Schmitt G., Gudde T., Strobe-Effertz E. Fracture Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Products Scales and Their Relation to Localized Corrosion // CORROSION/96. Paper No.9, NACE Houston, TX

138. Muraki T. Development of 3% chromium linepipe steel / Т. Muraki, К. Nose, Н. Asahi // «Corrosion 2003».-2003.NACE. Houston. TX, p.117

139. Выбойщик М.А., Грузков И.В., Чистопольцева Т.В., Тетюева Т.В. Формирование структуры и свойств низкоуглеродистого бейнита в стали 08ХФА // Металловедение и термическая обработка металлов. 2023. № 7. С. 8—16.

140. Золоторевский Н.Ю., Зисман А.А., Панпурин С.Н. и др. Влияние размера зерна и деформационной структуры аустенита на кристаллогеометрические особенности бейнита и мартенсита низкоуглеродистых сталей // МиТОМ. 2013. №10. С.39-48.

141. М.С. Блантер, Ю.В. Пигузов, Г.М. Ащмарин, М.А. Выбойщик и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях (справочник) – М. «Металлургия», 1991 – 248 с.

142. Выбойщик М.А. Перспективные материалы. Структура и методы исследований (учебное пособие). – Тольятти: изд. ТГУ 2006, глава 13 Метод внутреннего трения. – с.457-480.

143. Блантер М.С. Перспективные материалы. Т.IV. (учебное пособие) – Тольятти: изд. ТГУ. 2011. Глава 7. Механическая спектроскопия. – с.397-428.

144. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М: «Металлургия».1978. -247 с.
145. Выбойщик М.А., Чистопольцева Е.А., Кудашов Д.В., Федотова А.В., Грузков И.В. Изменение структуры и свойств речного бескарбидного бейнита стали 05ХГБ в процессе отпуска. //Деформация и разрушение материалов. 2023. № 8. С. 31-39.
146. Выбойщик М.А., Грузков И.В. Коррозионно-механическое разрушение бейнитных структур в нефтепромысловых средах // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 3. С. 17–29.



ООО «ИТ-Сервис» 443001, г. Самара,
ул. Ульяновская/Ярмарочная, д.52/55
7 (846) 212-00-39 sekr@its-samara.com
www.its-samara.com ИНН 6315562413
КПП 631501001 ОГРН 1026300962995



Акт внедрения результатов диссертационной работы

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Грузкова Игоря Викторовича «Использование бейнитных структур в производстве труб нефтяного сортамента» на соискание ученой степени кандидата технических наук были использованы в ООО «ИТ-Сервис» при выполнении следующих научно-исследовательских работ:

1. Подбор режимов термической обработки, обеспечивающий сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах, низкоуглеродистых низколегированных сталей с бейнитной закаливаемостью.
2. Получение обсадных труб группы прочности K55 по API 5CT из низкоуглеродистых низколегированных сталей.

Руководитель департамента специального материаловедения


к.т.н. Чистопольцева Е.А.

Начальник испытательного центра


к.т.н. Ермошкин А.А.