

На правах рукописи



Шибаета Татяна Владимировна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ ТРУБНЫХ
СТАЛЕЙ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОНТРОЛЯ ИХ ЧИСТОТЫ
И КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2018

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки институте металлургии и материаловедении им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: **Григорович Константин Всеволодович**
Член-корр. РАН, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Шешуков Олег Юрьевич**
доктор технических наук, профессор,
директор Института новых материалов и технологий

Амежнов Андрей Владимирович
кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»

Ведущая организация: АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

Защита диссертации состоится «28» июня 2018 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.060.03 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
к.т.н.



Ветчинкина Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие трубопроводного транспорта в России привело к увеличению объемов производства трубной продукции. Вместе с тем расширение географической области эксплуатации труб, увеличение обводненности добываемых углеводородов и ужесточение условий эксплуатации в части повышения рабочего давления транспортируемого углеводородного сырья привели к повышению требований к качеству металла труб, в том числе к чистоте по неметаллическим включениям (НВ).

В последние годы наметился существенный прогресс в развитии новых марок трубных сталей в частности для труб большого диаметра для транспортировки нефти и газа и нефтепромысловых труб с повышенной коррозионной стойкостью. Для их выплавки скорректированы технологические процессы производства с целью достижения необходимых требований по химическому составу, механическим свойствам, металлургическому качеству. Были реализованы новые технологии внепечной обработки стали, включающие комплексное раскисление, вакуумирование и модифицирование неметаллических включений. Изменения в технологиях внепечной обработки стали привели к формированию в современных марках трубных сталей иных типов неметаллических включений: НВ сложного состава, содержащих кальций и магний.

Как было показано в ряде работ ^{1/}, загрязненность НВ, содержащими кальций в виде оксидов или оксисульфидов, названными коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ), является одной из причин снижения коррозионной стойкости труб разных марок в водных средах. Последующие исследования показали влияние технологии производства трубных сталей на их чистоту по коррозионно-активным неметаллическими включениями и, как следствие, на коррозионную стойкость труб, что особенно актуально для нефтепромысловых труб, контактирующих с природными средами в процессе эксплуатации. Повышение уровня требований к трубному сортаменту и развитие технологий внепечной обработки стали повлекли

¹ Родионова И.Г., Зайцев А.И., Бакланова О.Н. Источники возникновения в стали коррозионно-активных неметаллических включений и пути предотвращения их образования // Металлы, 2005, №2, с. 1-12.

Родионова И.Г., Зайцев А.И., Бакланова О.Н., Голованов А.В., Эндель Н.И., Шаповалов Э.Т., Семернин Г.В. Современные подходы к повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов - М.: Металлургиздат. 2012, 172 с.

за собой необходимость совершенствования методов диагностики металла труб.

В связи с этим актуальной задачей является совершенствование технологии внепечной обработки трубных сталей разного сортамента для повышения их чистоты по неметаллическим включениям, влияющим на коррозионную стойкость металла труб, и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения.

Цели работы

1. Изучение влияния технологий внепечной обработки трубных сталей разного сортамента на формирование неметаллических включений, в том числе КАНВ.
2. Изучение влияния оксидных и сульфидных неметаллических включений и микроструктуры на коррозионное поведение трубной стали 20КТ, используемой для нефтепромысловых труб, в хлоридсодержащих водных растворах.
3. Проведение анализа технологии внепечной обработки стали 20КТ для повышения ее чистоты по неметаллическим включениям.

Задачи исследования

1. Разработка экспресс-методики контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа (ФГА).
2. Определение основных типов неметаллических включений в трубных сталях различных технологий производства методами ФГА, оптической и растровой электронной микроскопии.
3. Разработка методики оценки коррозионного поведения трубной стали 20КТ в хлоридсодержащих водных растворах методом циклической вольтамперометрии и изучение влияния оксидных и сульфидных включений и микроструктур на коррозионное поведение стали 20КТ.
4. Совершенствование и корректировка технологии внепечной обработки стали 20КТ в условиях промышленного производства для устранения формирования коррозионно-активных неметаллических включений.

Научная новизна

1. Разработана новая экспресс-методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа.

2. Разработана новая методика коррозионных испытаний трубных сталей, позволяющая провести оценку коррозионного поведения сталей в активной, пассивной и транспассивной областях методом циклической вольтамперометрии в хлоридсодержащих водных растворах.
3. С использованием разработанной методики коррозионных испытаний экспериментально установлено влияние содержания неметаллических включений и их состава на коррозионную стойкость стали 20КТ в хлоридсодержащих водных растворах.
4. Экспериментально установлено, что коррозионная стойкость стали 20КТ в хлоридсодержащих водных растворах зависит от условий термообработки и падает в ряду сформированных в металле микроструктур: бейнитная → литая видманштеттова → феррито-перлитная → мартенситная. При этом сера усиливает этот эффект.

Практическая значимость

Результаты диссертационной работы позволили провести коррекцию технологии внепечной обработки стали 20КТ на ОАО «Волжский Трубный Завод» с целью повышения чистоты стали по содержанию оксидных неметаллических включений, что подтверждено справкой об использовании результатов.

Результаты диссертационной работы были использованы ПАО «Северсталь» для корректировки внепечной обработки трубных сталей и для оценки их коррозионного поведения.

Результаты диссертационной работы о влиянии различных типов включений и структур на его коррозионное поведение были использованы ОАО «РосНИТИ» для развития направлений повышения эксплуатационной надежности бесшовных нефтегазопроводных, а также разработки технологии их производства на предприятиях российского дивизиона Трубной Металлургической Компании.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы: постановке целей и задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, включая обработку и анализ полученных результатов, формулировке выводов, рекомендаций и подготовке материалов к публикации.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были доложены на I международной конференции «Деформация и разрушение материалов». DFM2006. Москва, 2006; VIII и IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". Москва. ИМЕТ РАН, 2011 и 2012 гг.; Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» посвященной 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва, 2017.

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 11 печатных работах, в том числе 8 в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций обоснована применением современных методик исследования и аттестованных измерительных приборов: атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда LECO модель GDS850A, анализатора LECO модель TC600 для анализа кислорода и азота, анализатора LECO модель CS600 для определения содержания углерода и серы, оптического микроскопа OLYMPUS PME-3 с программным обеспечением «Thixomet», сканирующего электронного микроскопа HITACHI S 800 с рентгеновским микроанализатором INCA X-ACT, потенциостата Autolab PGSTAT 30 с программным обеспечением GPES (версия 4.9.007).

Достоверность полученных результатов и выводов диссертации подтверждается также сходимостью экспериментальных и расчетных данных и их соответствием с известными данными в области теории металлургических процессов.

Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Изложена на 133 страницах, содержит 35 рисунков, 22 таблицы. Список литературы включает 145 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика диссертационной работы и обоснована актуальность выбранной темы диссертации. Изложены цели и задачи исследования.

В **первой главе** выполнен критический анализ литературных данных, отражающих современные требования, предъявляемые к качеству металла труб. Проанализировано влияние основных металлургических параметров, таких как чистота по вредным примесям, неметаллическим включениям и микроструктуры на механические свойства и показатели качества труб. Обсуждены различные металлургические способы достижения требуемого качества трубного металла. Рассмотрены различные технологии ковшевой обработки трубных сталей и их влияние на формирование различных типов неметаллических включений. Представлен сравнительный обзор современных методов контроля неметаллических включений в сталях. Показана возможность применения метода фракционного газового анализа (ФГА), как одного из точных и экспрессных методов для контроля чистоты трубных сталей по неметаллическим включениям и корректировки технологий.

Опыт эксплуатации трубопроводов в нашей стране показал необходимость проведения исследований влияния качества трубного металла на коррозионные процессы, протекающие в различных климатических условиях и средах. Поэтому в работе были рассмотрены природные особенности водных коррозионных сред нефтяных и газовых месторождений России. Выявлены основные факторы пластовых вод, отрицательно влияющих на коррозионную стойкость труб. Было показано, что данные о составах пластовых вод и сопутствующих коррозионно-агрессивных компонентов позволяют корректно выбрать модельные среды для коррозионных испытаний в лабораторных условиях. Подробно рассмотрены виды коррозии труб, протекающей по электрохимическому механизму, характерному для водных эксплуатационных сред.

Показано, что существующие стандартные методы коррозионных испытаний трубных сталей позволяют провести только качественную оценку коррозионной стойкости. При этом недостатком некоторых методов является длительность испытаний. Описаны возможности электрохимических методов испытаний при изучении процессов коррозии и методические особенности. Показано, что вольтамперные измерения позволяют провести качественную (по плотностям токов и потенциалам в областях активного анодного растворения, пассивации и

транспассивации) и количественную (по методу экстраполяции Тафеля) оценку коррозионного поведения сталей.

Во **второй главе** проведено описание исследуемых марок трубных сталей трёх поколений, описана методика оценки чистоты сталей по неметаллическим включениям (НВ) с применением метода фракционного газового анализа (ФГА) и представлены результаты исследований.

Для отработки методики ФГА в качестве материала исследования использовали образцы трубных сталей, отобранных на участках трубопроводов, различающихся технологией производства и способом прокатки: 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У, 20КТ.

Химический состав исследуемых образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом на спектрометре LECO GDS-850А. Определение содержания углерода и серы проведено методом окислительного плавления на анализаторе LECO CS-600. В таблице 1 представлен химический состав исследуемых материалов.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых трубных сталей, % масс.

Сплав	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Al	V	Nb
19Г	0.19	0.26	1.05	0.07	0.011	0.035	0.08	0.032	0.001	0.004
17ГС	0.20	0.46	1.34	0.03	0.029	0.038	0.03	0.038	-	0.002
17ГСФ	0.15	0.47	1.50	0.01	0.009	0.004	0.03	0.042	0.042	0.003
10Г2ФБЮ	0.11	0.25	1.62	0.02	0.012	0.005	0.03	0.034	0.053	0.042
13Г1С-У	0.13	0.47	1.50	0.01	0.009	0.004	0.03	0.042	0.042	0.003
20КТ	0.20	0.21	0.44	0.11	0.008	0.006	0.15	0.015- 0.030	0.033	0.010

Состав неметаллических включений в исследованных образцах определяли на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S800 с рентгеновским микроанализатором INCA X-ACT. Получено, что в сталях 19Г, 17ГС и 17ГСФ, раскисленных алюминием, основными типами включений являются сульфиды, силикаты пластичные, алюминаты и нитриды титана. Причем алюминаты в большинстве случаев находятся в оболочке сульфида марганца. Кроме этого в образцах, вырезанных из труб марки 17ГС, обнаружены сульфиды марганца. Было установлено, что в образцах 17ГСФ присутствуют включения нитрида титана и алюмината преимущественно в оболочке сульфида марганца и/или силиката. В образцах сталей марок 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ, раскисленных алюминием и кальцием, зафиксированы мелкие (5-10 мкм) сложные оксидные включения содержащие кальций $(Al,Ca)_xO_y$ в

сульфидной оболочке (Ca,Mn)S. Также присутствуют силикаты, алюмосиликаты, алюминаты, магнезиевая шпинель и сульфиды кальция.

Фракционный газовый анализ (ФГА) исследованных образцов сталей был проведен на анализаторе азота и кислорода LECO TC-600. Содержание кислорода определяли по количеству образовавшегося диоксида углерода методом спектрометрии инфракрасного поглощения. Идентификацию оксидных включений осуществляли по спектру пиков газовой выделенной с использованием программного обеспечения «OxSeP» и результатов анализа химического состава образца. Основным параметром идентификации, определяющим соответствие полученного пика тому или иному оксиду, являлась температура начала и температура максимума пика карботермического восстановления оксида в условиях анализа. Фактические, экспериментально полученные температуры сравнивали с теоретическими, рассчитанными в программе «OxSeP». По результатам ФГА рассчитывали объемную долю ($V_{окс}$) оксидных включений каждого типа, в том числе КАНВ:

$$V_{окс} = \frac{\rho_{матр}}{100} \sum_{i=1}^n \frac{O_{окс} M_{окс}}{\rho_{окс} M_O}$$

где $\rho_{матр}$ – плотность металлической матрицы, г/см³; $\rho_{окс}$ – плотность оксида данного состава, г/см³; $O_{окс}$ – массовое содержание кислорода, связанного в оксиды каждого n -типа, определенного методом ФГА; $M_{окс}$ – мольная доля оксида; M_O – атомная масса кислорода в оксиде.

При анализе образцов методом ФГА оксидные включения условно были разделены на три группы соответствующие классификации принятой в металлографии:

- 1) силикаты – включения, с высоким содержанием SiO₂ (>60 %);
- 2) алюминаты – включения с высоким содержанием Al₂O₃ (>40 %);
- 3) алюмосиликаты кальция (Al,Ca)_xO_y (включения с высоким содержанием Al₂O₃ и CaO (>40 % и >20 % соответственно)), и магнезиевая шпинель (MgO·Al₂O₃).

Результаты ФГА образцов, отобранных от трубных сталей разных поколений, показали соотношения различных типов включений в сталях и их количество (рис. 1).

В сталях 19Г, 17ГС и 17ГСФ обнаружены включения силикатов, алюмосиликатов и алюминатов, что характерно для сталей, раскисленных алюминием и кремнием. Наличие включений трёх групп, в том числе включений сложного состава (Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃, было обнаружено в сталях 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ, выплавленных с применением

комплексного раскисления алюминием и кальцием. Согласно литературным данным, оксидные включения третьей группы (с кальцием) можно отнести к коррозионно-активным (КАНВ). Было показано, что для всех сталей результаты ФГА согласуются с результатами микрорентгено-спектрального анализа.

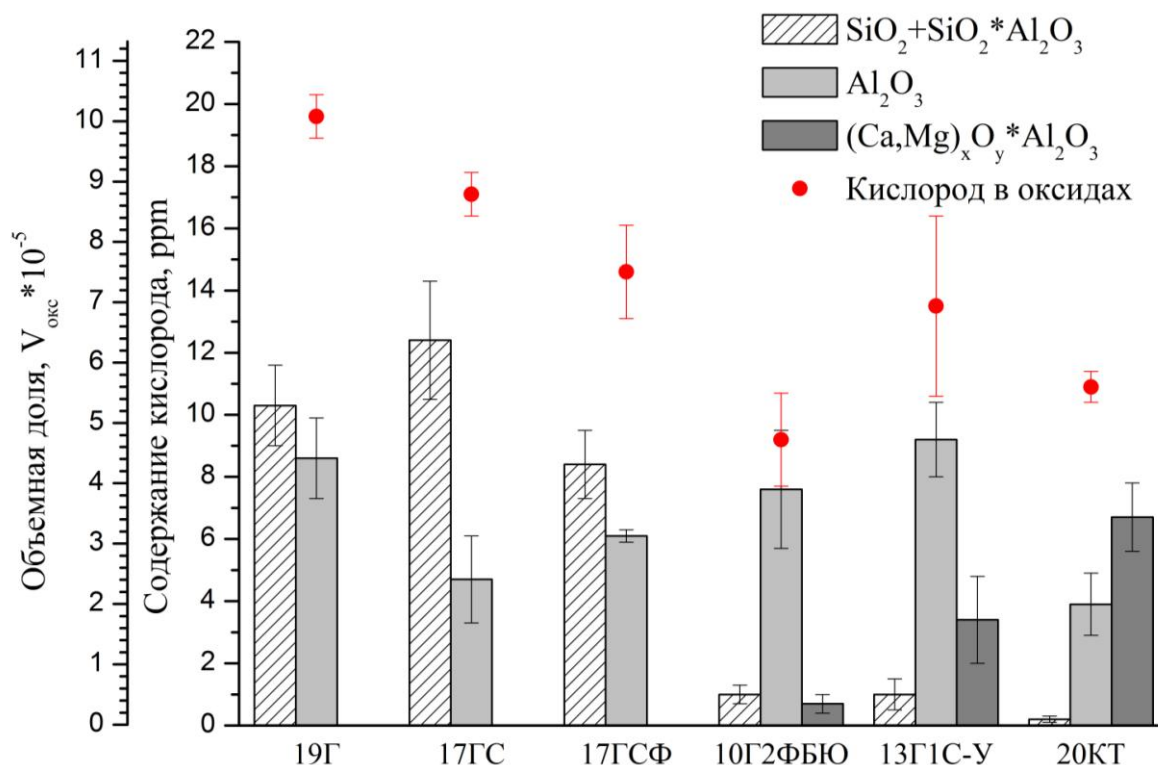


Рис. 1. Содержание кислорода общего (точки) и в различных типах оксидных включений (столбцы) в образцах, отобранных из труб на различных участках трубопроводов.

В **третьей главе** обсуждается разработка методики проведения коррозионных испытаний сталей методом циклической вольтамперометрии. Изложено описание выбора и подготовки образцов трубной стали 20КТ разных плавок и модельного сплава с повышенным содержанием серы для проведения исследований. Выбор материала исследования связан с тем, что из стали 20КТ производят трубы, используемые в качестве нефтепродуктопроводов, постоянно находящихся в контакте с природными средами и в них обязательным является контроль КАНВ. Проведена оценка коррозионного поведения образцов с различным содержанием оксидных и сульфидных неметаллических включений и различной микроструктуры с использованием разработанной оригинальной методики.

Известно, что важнейшим параметром качества металла труб является их коррозионная стойкость в различных средах. Для оценки

влияния параметров металлургического качества (чистоты по оксидным и сульфидным включениям, типа микроструктуры) на коррозионное поведение стали 20КТ была разработана методика электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии.

Исследования были проведены на потенциостате Autolab PGSTAT 30 в трёхэлектродной ячейке с разделёнными электродными пространствами. Определение сопротивления раствора проводили методом спектроскопии импеданса по высокочастотной отсечке ($f \sim 10$ кГц). Типичные значения сопротивлений, измеряемых методом спектроскопии импеданса составляло 150-400 Ом на образцах с маленькой рабочей поверхностью ($0.04-0.06 \text{ см}^2$), и 10-30 Ом – с большой (до 2.18 см^2). Измерение сопротивления проводили вблизи стационарного потенциала. Большую часть этого сопротивления (около 95%) компенсировали автоматически в ходе циклирования. Оставшееся сопротивление компенсировали вручную в программах Origin или GPES (версия 4.9.007).

При разработке универсальной методики тестовых коррозионных испытаний были проведены оценочные вольтамперометрические измерения с различными скоростями развертки и с разной концентрацией *NaCl* в буферном растворе, проведена оценка воспроизводимости. Проведенные методические исследования показали необходимость использования предварительно полированных образцов.

Для определения влияния скорости развертки на электрохимические измерения и выбора оптимальной скорости были проведены предварительные испытания при разных скоростях развертки: 0.010, 0.005 и 0.001 В/с. Поскольку при анодной поляризации существенных различий между кривыми, измеренными при разных скоростях, не было выявлено, то дальнейшие испытания были проведены со скоростью 0.01 В/с.

Вторым этапом методических вольтамперных измерений были исследования в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разной концентрацией *NaCl* (М): 0.001, 0.010 и 0.050. Актуальность добавления *Cl*-ионов в рабочий раствор была связана с их присутствием во всех природных средах. На рис.2 представлено сравнение стабилизированных вольтамперограмм, измеренных со скоростью 0.01 В/с на образцах стали марки 20КТ с разными концентрациями *NaCl* в растворе.

Форма поляризационной кривой с активной и пассивной областями является типичной для низкоуглеродистых сталей, исследуемых в нейтральном растворе (рН=6.0). Отличия протекания анодного растворения образца в диапазоне потенциалов от -0.65 до $-0.40 \div -0.35$ В

незначительны. С увеличением концентрации $NaCl$ снижалась воспроизводимость вольтамперограмм, уменьшалась протяженность пассивной области и росли плотности токов в ней (i_{min}).

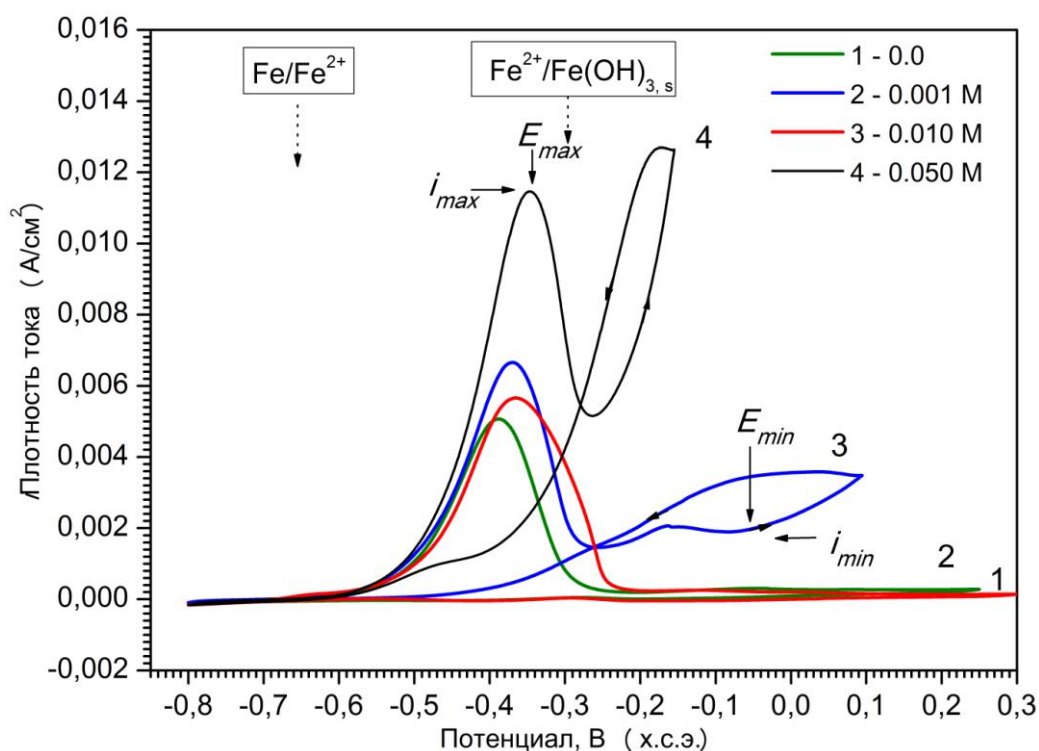


Рис. 2. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные со скоростью 0.01 В/с на образце стали марки 20КТ в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разными концентрациями $NaCl$ (М): 1 – 0.0, 2 – 0.001, 3 – 0.010, 4 – 0.050.

Таким образом, для определения влияния включений и микроструктуры сталей на коррозионные характеристики (i_{max} , E_{max} , i_{min} , E_{min})², была разработана методика вольтамперометрических измерений, позволяющая оценить поведение стали в областях активного растворения (начальная стадия коррозии), пассивации и транспассивации. Измерения проводили в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией $NaCl$ 0.010 М на образцах с полированной поверхностью.

С применением разработанной методики было проведено исследование коррозионного поведения образцов трубной стали марки 20КТ разных плавок (№ 5, № 9 и № 11) с различным содержанием оксидных включений. Образцы отобраны на основании полученных результатов ФГА и отличались объемной долей оксидных включений

² i_{max} и E_{max} – максимальная плотность тока и потенциал начала пассивации; i_{min} – минимальное значение плотности тока в области пассивности при потенциале E_{min} .

$V_{окс} * 10^{-5}$ третьей группы: 0.2, 3.7, 9.14. Содержание КАНВ, измеренное методом металлографии, составляло 0.83, 8, 13 шт./мм² соответственно.

В результате оценки влияния оксидных включений на коррозионное поведение образцов стали 20КТ в области активного растворения (-0.65 ÷ -0.35 В) было отмечено некоторое увеличение (на 21%) скорости коррозии (табл. 2). Плотность тока коррозии ($i_{кор}$) оценивали методом экстраполяции Тафеля. Увеличение количества оксидных включений в образцах приводило к увеличению плотностей токов в пассивной области (i_{min}) и ранней репассивации (рис. 3). Это указывает на ускорение процессов коррозии образцов в пассивной области с увеличением в них количества оксидных включений.

Таблица 2 – Основные характеристики вольтамперограмм, полученных на образцах стали 20КТ

№	[O] _{III} , ppm / $V_{окс} * 10^{-5}$	КАНВ, шт./мм ²	$i_{кор}$ ³ , мкА/см ²	Ск.кorr, мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В
5	0.4 / 0.2	0.83	19	0.22	209	0.141
11	6.7 / 3.7	8	18	0.21	507	-0.054
9	16.6 / 9.1	13	24	0.28	2018	-0.089

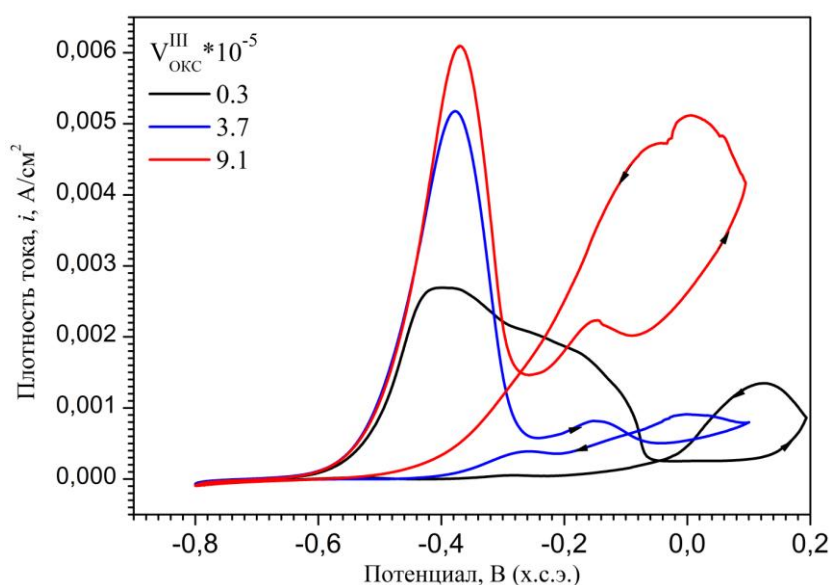


Рис. 3. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией NaCl 0.01 М (рН=6.0) на образцах стали 20КТ с разным количеством оксидных включений 3-й группы, $V_{окс} * 10^{-5}$: № 5 – 0.2, № 11 – 3.7, № 9 – 9.14

Было проведено исследование влияния включений сульфидов на коррозионное поведение стали 20КТ. Для этого в лабораторных условиях

³ Ток коррозии ($i_{кор}$) соответствует скорости коррозии: $A/m^2 = 1,17 \text{ мм/год}$

был выплавлен образец стали 20КТ с повышенным содержанием серы (0.048 %) – модельный сплав. Оценку влияния сульфидных включений на коррозионное поведение проводили на образцах стали 20КТ (№5) и модельного сплава (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3 – Основные характеристики вольтамперограмм, полученных на образцах стали 20КТ и модельном сплаве

Образец	S, % масс.	$i_{корр}$, мкА/см ²	Ск. корр, мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В
20КТ	0.007	19	0.22	209	0.141
Мод. сплав	0.048	21	0.25	1250	-0.078

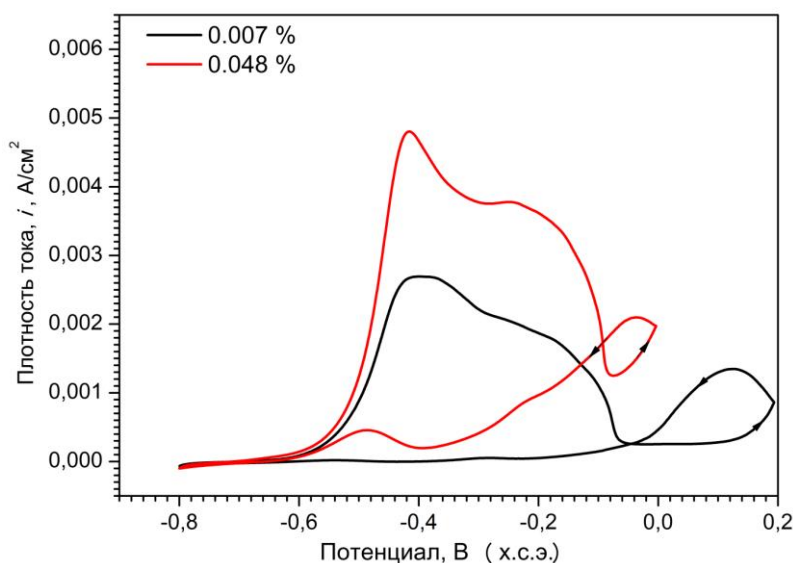


Рис. 4. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией NaCl 0.01 М (рН=6.0) на образцах стали 20КТ и модельном сплаве с разным содержанием серы: 0.007 и 0.048 % соответственно

Получено, что в области активного растворения (-0.65 ÷ -0.41 В) наблюдается увеличение скорости коррозии с 0.22 до 0.25 мм/год (на 12%) с повышением содержания серы в металле (табл. 3). Для образца 20КТ характерна также более низкая плотность тока в области пассивации ($i_{min} = 209$ мкА/см²) и более широкий участок пассивной области (до 0.14 В), что указывает на образование защитной пленки. Было установлено, что увеличение содержания серы приводит к ухудшению пассивации стали и исчезновению области пассивации. Это свидетельствует об ускорении коррозии (на ~83%) из-за образования менее плотной защитной плёнки продуктов коррозии.

Проведено исследование влияния микроструктуры на коррозионное поведение на образцах стали 20КТ, отобранных от непрерывно литой

заготовки, от готовой трубы, и модельного сплава. Исследуемые образцы литой структуры в лабораторных условиях были подвергнуты термообработке по следующим режимам:

- а) нагрев до 950 °С в течение 30 мин;
- б) охлаждение на воздухе (нормализация) или закалка в воду.

Изображения исследуемых микроструктур стали 20КТ приведены на рис. 5.

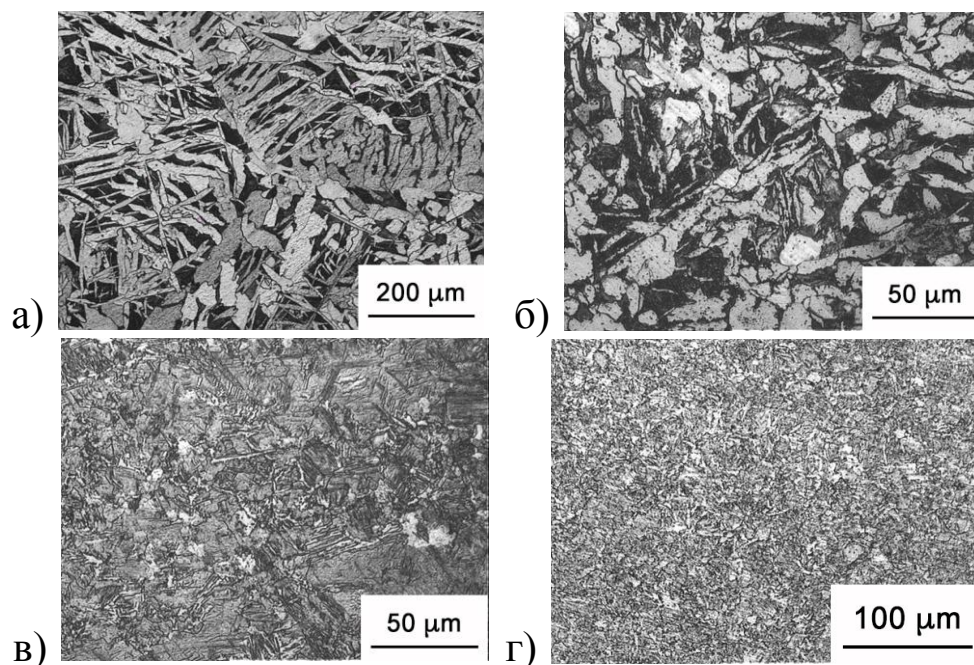


Рис. 5. Микроструктура образцов стали 20КТ после различной термообработки (а-в) и трубы (г): а – литая (феррито-перлитная); б – нормализация (феррито-перлитная); в – закалка (мартенситная); г – термомеханическая обработка (бейнитная).

Вольтамперометрические измерения на образцах стали 20КТ, модельном сплаве после термической обработки и готовой трубе показали увеличение скоростей коррозии в области активного анодного растворения и плотностей тока в пассивной области (i_{min}) с измельчением структуры (табл. 4). Причем было показано, что увеличение содержания серы в сплаве усиливает этот эффект (рис. 6).

Таким образом, наблюдали усиление коррозионных процессов образцов в ряду микроструктур: литая видманштеттова (феррито-перлитная) → феррито-перлитная → мартенситная. Полученные данные свидетельствуют о наибольшем негативном влиянии серы на коррозионные процессы по сравнению с влиянием изменения микроструктуры.

Таблица 4 – Основные показатели вольтамперограмм, снятых на образцах стали 20КТ и модельном сплаве в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией $NaCl$ 0.01 М (рН=6.0)

Образец	Микроструктура	$i_{корр}$, мкА/см ²	Ск.корр., мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В
20КТ	литая Ф+П	19	0.22	209	0.141
	Ф+П	21	0.25	266	0.138
	мартенсит	28	0.33	290	0.129
	бейнит	17	0.20	183	0.154
Модел. сплав	литая Ф+П	21	0.25	1250	-0.078
	мартенсит	32	0.37	1814	-0.098

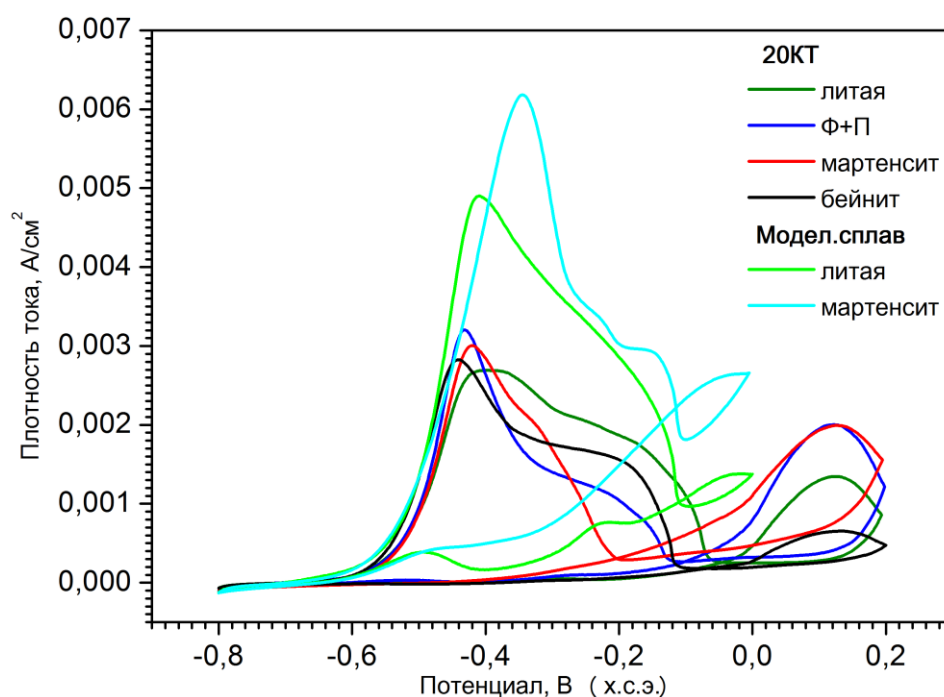


Рис. 6. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией $NaCl$ 0.01 М (рН=6.0) на стали 20КТ и модельном сплаве после различной термообработки.

С целью проверки соответствия результатов электрохимических измерений и стандартных испытаний были проведены эксперименты по бестоковой выдержке образцов стали 20КТ в рабочем растворе в течение 340 ч. Во время эксперимента периодически проводили определение концентрации растворенного железа по роданидной методике методом спектрофотометрии. Исследования проводили на образцах стали 20КТ с литой видманштеттовой, феррито-перлитной и мартенситной структурами, а также образцах модельного сплава с повышенным содержанием серы ($S=0.048$ %) с мартенситной структурой. Скорость коррозии рассчитывали по закону Фарадея на основании полученных концентрации железа.

Было установлено, что на начальной стадии коррозии (первые 75 ч) концентрация ионов железа в растворе увеличивалась в ряду микроструктур: литая видманштеттова → феррито-перлитная → мартенситная. Подобная тенденция у образцов модельного сплава с повышенным содержанием серы ($S=0.048\%$) сохранилась (рис.7). Было получено, что скорость коррозии для образцов 20КТ с разной микроструктурой составляла 0.14-0.23 мм/год, для модельного сплава – 0.37 мм/год. Эти величины хорошо коррелируют со значениями $i_{кор}$, полученными методом экстраполяции Тафеля и, соответственно, со скоростями коррозии (табл. 3).

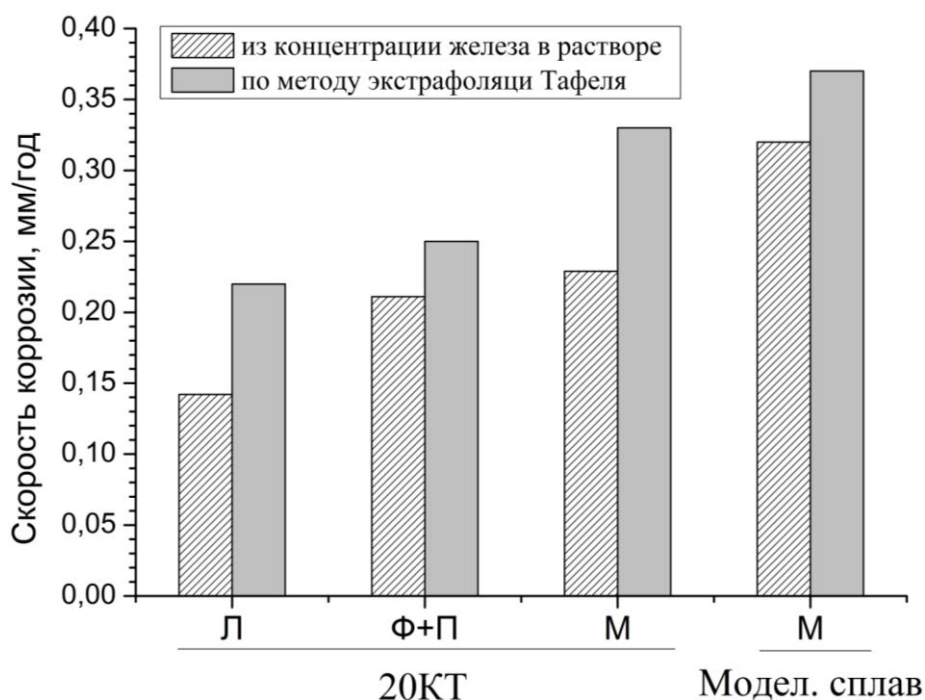


Рис. 7. Скорости коррозии в 0.1 М ацетатном буферном растворе с 0.01 М $NaCl$, определенные из концентраций ионов железа в коррозионном растворе и из вольтамперограмм, полученных для образцов стали 20КТ и модельного сплава с разной микроструктурой: Л – литая видманштеттова, Ф+П – феррито-перлитная, М - мартенситная.

Проведен независимый контроль толщины растворенного слоя с помощью оптического микроскопа на поперечном сечении образца модельного сплава с мартенситной структурой после 340 ч эксперимента. Как видно (рис. 8), глубина корродированного слоя образца составляла ~10 мкм. Расчетная глубина коррозии (из концентрации растворенного железа) составляла 12 мкм, что соответствует данным оптической микроскопии.

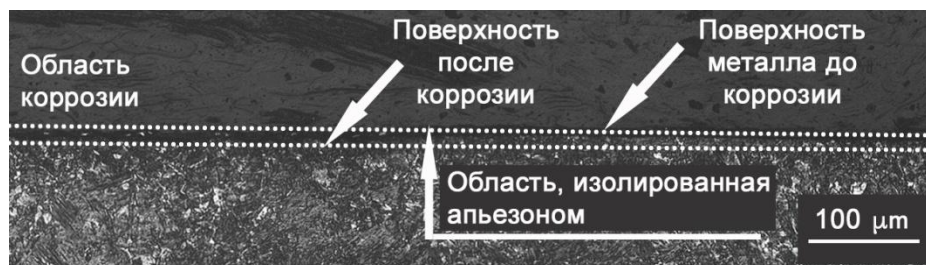


Рис. 8. Микроструктура поперечного среза модельного сплава после 340 ч пребывания в 0.1 М ацетатном буферном растворе с 0.01 М $NaCl$.

В четвертой главе проведены, с применением метода ФГА, в условиях промышленного металлургического производства анализ и корректировка технологии внепечной обработки трубной стали 20КТ по оксидным НВ. Проведена оценка влияния пробоотбора на полученные результаты. Проведено сопоставление методов ФГА и оптической металлографии при определении содержания коррозионно-активных неметаллических включений в трубной стали 20КТ.

В условиях ОАО «Волжский трубный завод» была рассмотрена технология выплавки стали марки 20КТ включающая в себя выплавку полупродукта в дуговой сталеплавильной печи, внепечную обработку в агрегате ковш-печь и ковшевом вакууматоре с последующей разливкой на машине непрерывного литья заготовки. Действующая технология предусматривала раскисление стали в агрегате ковш-печь алюминием. Применение комплексного раскисления алюминием и введение в расплав силикокальция в виде проволоки в стальной оболочке после вакуумирования приводило к образованию включений сложного состава, в том числе КАНВ.

При анализе технологии выплавки и внепечной обработки стали важной задачей являлось определение источников поступления кальция в расплав и образования КАНВ, содержащих оксиды кальция сложного состава $((Ca, Mg)_x O_y \cdot Al_2 O_3)$. Для этого был проведен термодинамический расчет количества кальция, который может поступить в металл из шлака при раскислении и вакуумировании. Было показано, что количество кальция, которое может поступить в расплав, за счет восстановления из шлака алюминием, углеродом и кремнием, не превышает $59 \cdot 10^{-5}$, $34 \cdot 10^{-5}$ (при $P_{CO}=0.1$ атм) и $4.7 \cdot 10^{-19}$ % масс. соответственно.

Была проведена оценка влияния пробоотбора на результаты ФГА на образцах 4 плавки стали 20КТ, отобранных от непрерывно-литой заготовки (НЛЗ) и от готовой трубы. Было показано, что тип и количество оксидных включений в образцах, отобранных от НЛЗ и трубы каждой плавки идентичны в пределах ошибки определения (рис. 9). Это

позволило упростить пробоотбор в условиях предприятия и использовать металл для контроля методом ФГА, отобранный от НЛЗ.

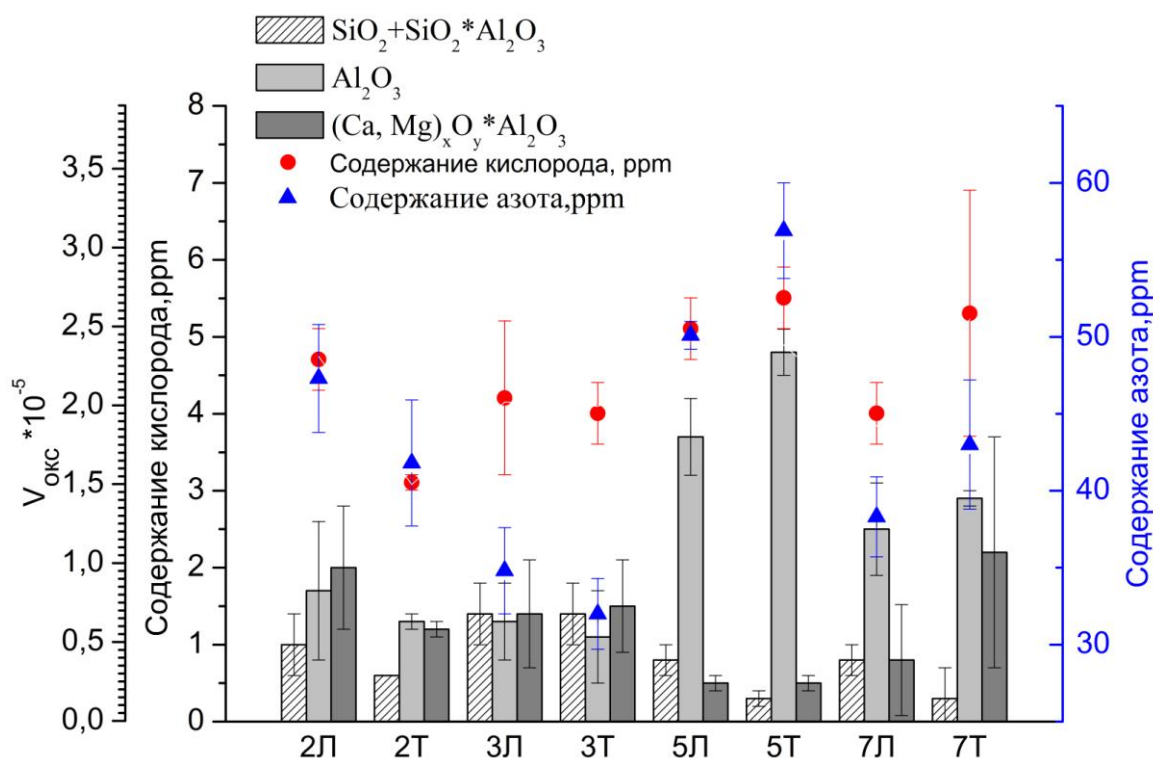


Рис. 9. Содержание кислорода общего (точки) и объемная доля различных типов оксидных включений (столбцы) в образцах стали №№ 2, 3, 5, 7 марки 20КТ, отобранных от НЛЗ (Л) и трубы (Т), выплавленных без применения силикокальция.

Проведен анализ влияния технологии внепечной обработки в условиях промышленного производства на чистоту трубной стали 20КТ по оксидным НВ. Исследовали образцы стали 21 плавки, выплавленных по двум технологиям: с использованием модифицирования металла силикокальцием (образцы №№ 9-21), и без применения силикокальция (образцы №№ 1-8). Было показано, что содержание кислорода и, соответственно, объёмная доля оксидных включений, выше в случае применения силикокальция, чем без использования проволоки ($V_{\text{окс}} * 10^{-5}$: 5.0-11.7 и 1.5-2.6 соответственно) (рис. 10). Анализ технологии ковшевой обработки показал, что после введения силикокальция в ковш-печь перед разливкой длительность очистительной продувки расплава аргоном не превышала 5 мин. На основании полученных результатов был сделан вывод, что это время является недостаточным для удаления включений в шлак. Значительный разброс значений содержания азота в исследуемых образцах указал на нестабильность технологии и влиянии процессов усвоения кальция расплавом и вторичного окисления стали.

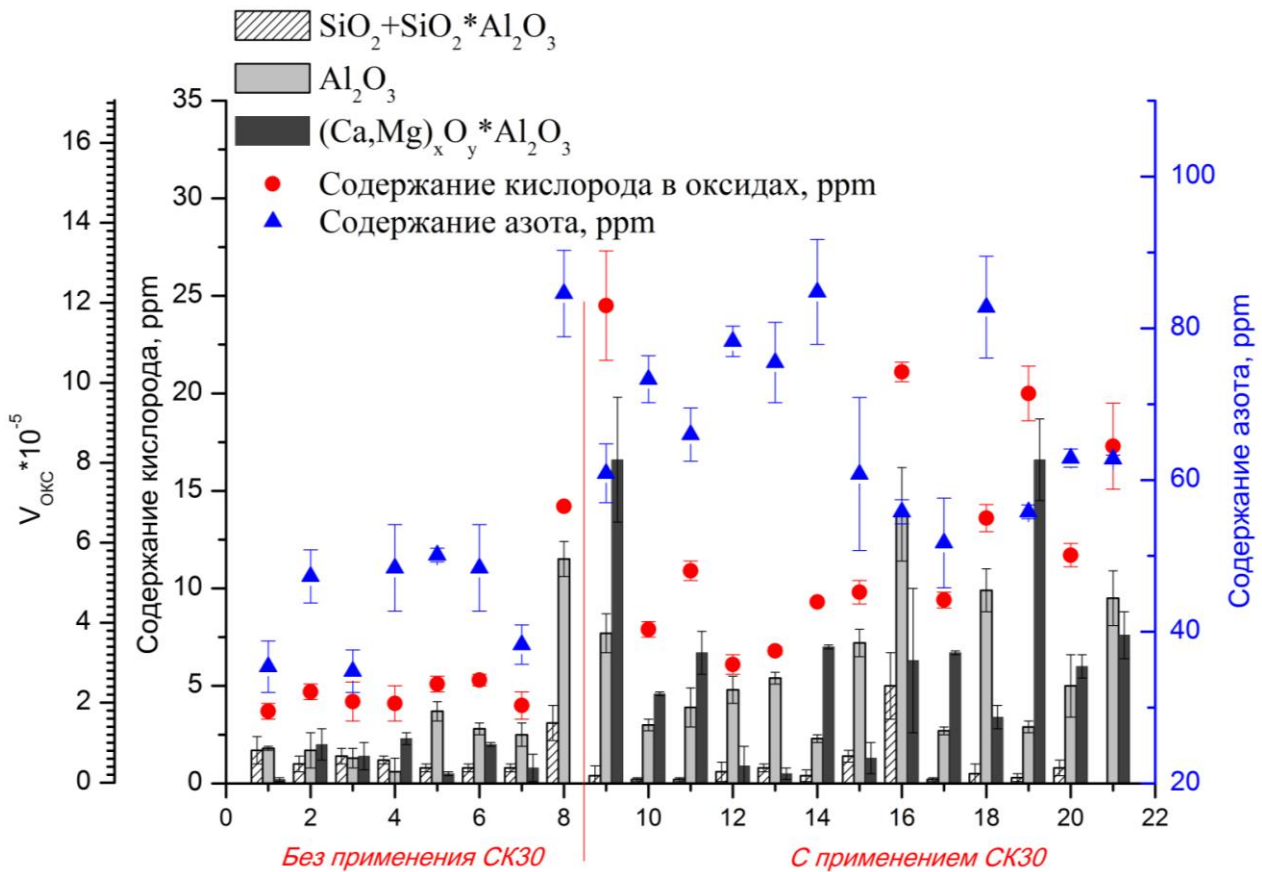


Рис. 10. Содержание кислорода, азота общего (точки) и объемная доля различных типов оксидных включений (столбцы) в образцах стали 20КТ, отобранных от НЛЗ, выплавленных по двум технологиям: образцы №1-8 без применения силикокальция, образцы № 9-21 с применением силикокальция.

На основе полученных результатов была проведена корректировка технологии внепечной обработки стали 20КТ: регламентировано количество вводимого количества силикокальция, время и интенсивность продувки аргоном металла в ковше после его введения.

Проведено сопоставление количеств оксидных включений третьей группы ($(Ca,Mg)_xO_y*Al_2O_3$), полученных методами ФГА и оптической металлографии определения КАНВ, разработанной сотрудниками ЦНИИчермет (рис. 11). Получено, что результаты согласуются только при малом количестве включений третьей группы (образцы №1-8). Однако при увеличении количества включений $(Ca,Mg)_xO_y*Al_2O_3$ отмечается расхождение результатов (образцы №9-21). Также получено, что нормативная допустимая предельная загрязненность КАНВ количеством не более 2 шт./мм² соответствует объемной доле оксидных включений $(Ca,Mg)_xO_y*Al_2O_3$, полученной методом ФГА, $(0.2-1.3)*10^{-5}$ (0.2-2.2 ppm кислорода).

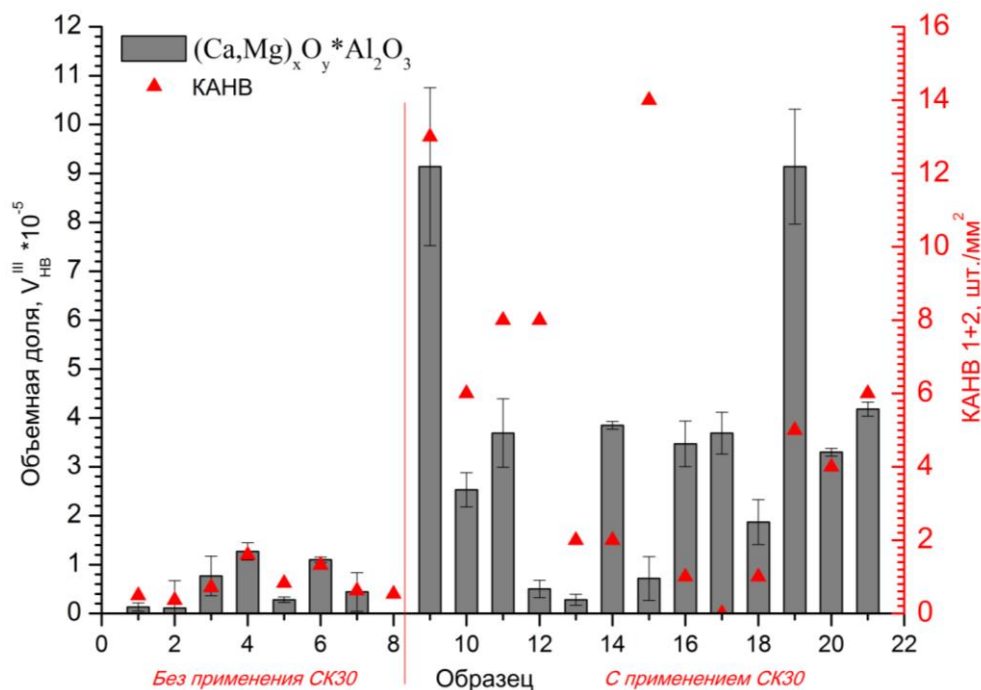


Рис. 11. Сравнение объемной доли оксидных включений третьей группы $((\text{Ca},\text{Mg})_x\text{O}_y \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ и общего числа КАНВ 1 и 2 типов в образцах стали 20КТ № 1-21 (№ 1-8 с силикокальцием, № 9-21 без силикокальция)

Было показано, что это связано с более высокой точностью метода ФГА по сравнению с методом металлографии. Было проведено сравнение объема металла, используемого для оценки объемной доли включений методами металлографии и ФГА. Показано, что метод ФГА является в ~10 раз более представительным, чем стандартизованные методы металлографии (рис. 12).

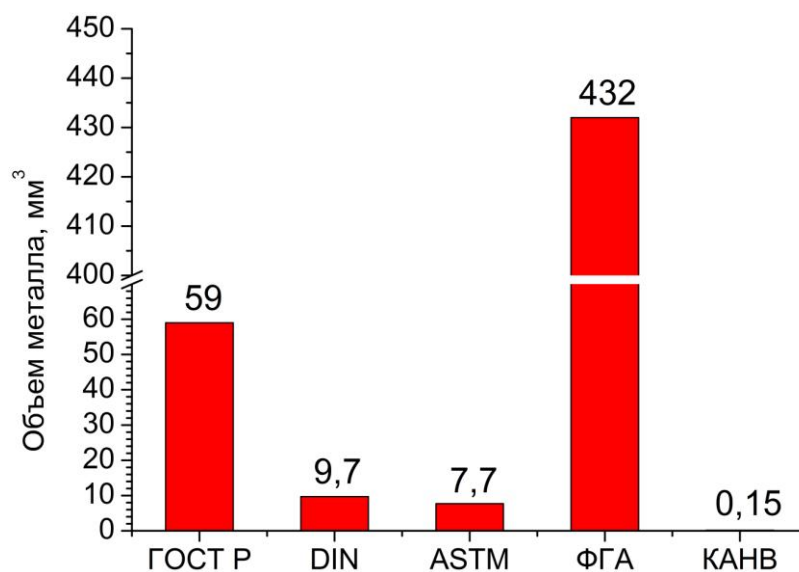


Рис. 12. Объем металла, используемый для оценки объемной доли НВ.

Как показывает рисунок 12 ошибка определения объемной доли включений методом металлографии зависит от площади просматриваемых шлифов. И при исследовании 5 мм^2 по методике определения КАНВ, ошибка определения составляет более 60%, что свидетельствует о невысокой точности данного метода по сравнению с ФГА.

Выводы

1. Разработана методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа. Установлено, что пик газовыделения на кривой ФГА в интервале температур начала восстановления включений алюминатов кальция и магниевой шпинели $((\text{Ca}, \text{Mg})_x \text{O}_y \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$, определяемый программой «OxSeP», относится к восстановлению к коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ).

2. С применением методов фракционного газового анализа, оптической и растровой электронной микроскопии проведена оценка влияния технологии производства трубных сталей 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ на чистоту по оксидным неметаллическим включениям. Показано, что основными типами неметаллических включений в сталях 19Г, 17ГС и 17ГСФ являются включения силикатов и алюминатов. В современных сталях 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ основными типами включений являются включения алюминатов содержащих кальций, а также магниевая шпинель. Показано, что современные марки сталей чище по содержанию кислорода и неметаллическим включениям.

3. Разработана методика оценки коррозионного поведения трубных сталей методом циклической вольтамперометрии в хлоридсодержащем водном растворе. Методическими экспериментами установлены оптимальные режимы измерения: диапазон циклирования от -0.8 В до потенциалов начала репассивации, сравнение проводится по третьим циклам в заданном диапазоне циклирования, скорость развертки потенциалов не более 0.01 В/с , концентрация хлоридов 0.1 М в ацетатном буферном растворе, площадь рабочей поверхности $1.2 \pm 0.2 \text{ см}^2$ с предварительно полированной поверхностью.

4. Экспериментально установлено отрицательное влияние оксидных, в том числе КАНВ, и сульфидных включений на коррозионное поведение стали 20КТ. Получено, что повышение количества включений приводит к увеличению токов коррозии металла в области активного анодного

растворения образцов стали, характеризующей начальную стадию растворения, и минимальных плотностей токов в области пассивности. Установлено более отрицательное влияние сульфидных включений по сравнению с оксидными на коррозионную стойкость сталей.

5. Установлено влияние типов микроструктур на коррозионное поведение стали 20КТ. Получено, что увеличение скоростей коррозии в области активного анодного растворения и плотностей тока в пассивной области (i_{min}) с измельчением структуры. Показано, что токи коррозии увеличиваются в ряду микроструктур: бейнитная → литая видманштеттова (феррито-перлитная) → феррито-перлитная → мартенситная.

6. Показано, что при увеличении содержания сульфидных включений в металле усиливается эффект влияния микроструктур на коррозионное поведение сталей в ряду литая видманштеттова → мартенситная на токи коррозии при тех же условиях.

7. С использованием результатов анализа образцов, отобранных от промышленных плавок стали 20КТ, проведён анализ технологий ковшевой обработки стали 20КТ на ОАО «Волжский трубный завод». Было установлено, что продолжительность очистительной продувки аргоном после ввода в расплав порошковой силикокальциевой проволоки и процессы вторичного окисления металла являются основными факторами определяющими загрязненность стали неметаллическими включениями, в том числе коррозионно-активными.

8. Показано, что предельному нормативному количеству КАНВ (в соответствии с методикой ЦНИИчермет) в исследуемых образцах стали 20КТ (< 2 шт/мм²) соответствует объемная доля оксидных включений третьей группы ((Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃), полученная методом ФГА, $(0.2-1.3) \cdot 10^{-5}$ (0.2-2.2 ppm кислорода).

9. На основе полученных в работе результатов была проведена коррекция технологии внепечной обработки, что позволило повысить чистоту трубного металла по неметаллическим включениям, что подтверждено справкой об использовании результатов на ОАО «Волжский трубный завод».

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Белеевский В.С., Конев К.А., Бирюков А.В., Куделин Ю.И., Сергеева Т.К, Шибаева Т.В., Волчанин А.В., Любомудров А.И. О коррозионно-электрохимических измерениях в пробах природных, технологических вод и почвогрунтов на потенциостатах с автоматической IR компенсацией // Коррозия: материалы, защита. 2007, № 11, с. 43-48.

2. Шibaева Т.В. Метод коррекции измерения поляризационного потенциала на потенциостате с автоматической компенсацией омической ошибки // Перспективные материалы. 2007, № 11, с. 191-195.
3. Белеевский В. С., Конев К. А., Бирюков А. В., Куделин Ю. И., Сергеева Т.К., Шibaева Т. В., Волчанин А. В., Любомудров А. И.. О влиянии поляризационного сопротивления дефекта в изоляции на эффективность комплексной защиты подземных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2007, № 12, с. 26-29.
4. Белеевский В.С., Волчанин А.В., Любомудров А.И., Куделин Ю.И., Шibaева Т.В. О выборе вспомогательного электрода и максимально допустимой площади поверхности дефектов изоляции подземных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2008, № 02, с. 23-25.
5. Белеевский В.С., Куделин Ю.И., Волчанин А.В., Шibaева Т.В. Расчет коррозионной опасности пространственно разделенных гальванических макроэлементов на трубопроводах подземной укладки // Коррозия: материалы, защита. 2008, № 06, с. 25-29.
6. Белеевский В.С., Куделин Ю.И., Волчанин А.В., Шibaева Т.В. Влияние толщины слоя изоляции и формы ее дефекта, поляризационных характеристик трубного металла и проводимости грунтов на коррозионную опасность макрогальванических элементов // Коррозия: материалы, защита. 2009, № 02, с. 13-16.
7. Григорович К.В., Шibaева Т.В., Арсенкин А.М. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений // Металлы. 2011, № 5, с. 164-170.
8. Shibaeva T.V., Laurinavichyute V.K., Tsirlina G.A., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions // Corrosion Science. 80, 2014, p. 299-308.

Другие публикации:

9. Волчанин А.В., Любомудров А.И., Шibaева Т.В., Сергеева Т.К. Диагностика состояния основного металла магистральных трубопроводов со сроком эксплуатации более 40 лет // Транспорт и хранение нефтепродуктов. 2006, № 3, с. 5-13.
10. Сергеева Т.К., Илюхина М.В., Шibaева Т.В. Механохимическое взаимодействие трубных сталей с грунтовыми средами, вызывающими стресс-коррозию магистральных газопроводов. Сб. статей по материалам Первой международной конференции «Деформация и разрушение материалов». DFM2006. Москва, 2006, с. 569-571.

11. Полищук В.Н., Меньшиков С.Н., Голубкин В.К., Сергеева Т.К., Шibaева Т.В., Петров Н.Г., Долганов М.Л., Ребров И.Ю. Комплексная диагностика и анализ защиты от коррозии газопромыслового оборудования и газосборных сетей месторождения «Медвежье» на поздней стадии разработки. Обзорная информация. ИРЦ Газпром. 2008, 55 с.