

На правах рукописи



Шibaева Татьяна 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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	8
1.1 Качество металла труб	9
1.1.1 Требования к качеству металла труб	9
1.1.2 Механические свойства	15
1.1.3 Вредные примеси, ликвация	22
1.1.4 Неметаллические включения	24
1.1.5 Технологии выплавки трубной стали	28
1.2. Коррозия трубопроводов	31
1.2.1 Природные коррозионные среды	31
1.2.2 Коррозия трубопроводов	36
1.3 Методы оценки коррозионной стойкости трубных сталей	45
1.3.1 Оценка равномерной коррозии	45
1.3.2 Испытания на растрескивание, инициированное водородом	46
1.3.3 Испытания в коррозионной среде под действием напряжений	47
1.3.4 Электроаналитические методы	48
1.4 Выводы по аналитическому обзору литературы и постановка задачи	50
Глава 2 Оценка чистоты трубных сталей по неметаллическим включениям	53
2.1 Метод фракционного газового анализа	54
2.2 Отбор и характеристики исследуемых образцов трубных сталей	56
2.2.1 Исследование микроструктуры и включений методом оптической металлографии	58
2.2.2 Исследование включений методом электронной микроскопии	62
2.3 Результаты ФГА	67
2.4 Выводы по Главе 2	68
Глава 3 Оценка влияния неметаллических включений и микроструктуры на коррозионное поведение трубной стали	69
3.1 Методика электрохимических измерений	69
3.2 Исследование влияния оксидных неметаллических включений на коррозионное поведение стали 20КТ	81
3.3 Исследование влияния сульфидных включений на коррозионное поведение стали 20КТ	82
3.4 Исследование влияния микроструктуры на коррозионное поведение стали 20КТ	85
3.5 Оценка правильности электрохимических измерений	87

3.6 Выводы по Главе 3	93
Глава 4 Анализ и корректировка технологии выпечки трубной стали 20КТ на ОАО «Волжский трубный металл»	94
4.1 Технология выплавки стали 20КТ на ОАО «ВТЗ»	94
4.2 Термодинамический расчет количества поступившего кальция из шлака	95
4.3 Результаты контроля чистоты стали 20 КТ методом ФГА	98
4.4 Сравнительная оценка количества оксидных включений, определенных по методам ФГА и металлографии	101
4.5 Выводы по Главе 4	104
Общие выводы по диссертационной работе	105
Список литературы	107
Приложение I	120
Приложение II	122
Приложение III	126
Справки об использовании результатов работы	127

Введение

Актуальность темы диссертационной работы

Развитие трубопроводного транспорта в России привело к увеличению объемов производства трубной продукции. Вместе с тем расширение географической области эксплуатации труб, увеличение обводнённости 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, 2], загрязненность НВ, содержащими кальций в виде оксидов или окисульфидов, 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 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.

Методы исследования

При проведении работ применялись современные методы исследований и аттестованные измерительные приборы. Разработка методики контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, проведена на анализаторе LECO модель ТС600 методом фракционного газового анализа. Разработка методики оценки коррозионного поведения методом циклической вольтамперометрии проведена на потенциостате Autolab PGSTAT 30 с программным обеспечением GPES (версия 4.9.007). Химический анализ металла был проведен на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда LECO модель GDS850A. Дополнительно содержание углерода и серы определяли на анализаторе LECO модель CS600. Для определения объемной доли сульфидов использовали

оптический микроскоп OLYMPUS PME-3 с программным обеспечением «Thixomet». Состав неметаллических включений определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа HITACHI S 800 с рентгеновским микроанализатором INCA X-ACT.

Научная новизна

1. Разработана экспресс-методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа.
2. Разработана оригинальная экспресс-методика оценки коррозионного поведения трубных сталей в активной, пассивной и транспассивной областях методом циклической вольтамперометрии в хлоридсодержащих водных растворах.
3. Экспериментально установлена зависимость коррозионного поведения трубной стали в хлоридсодержащих водных растворах от содержания неметаллических включений и их состава.
4. Обнаружено, что интенсивность коррозионных процессов в хлоридсодержащих водных растворах увеличивается при переходе от литой структуры к структуре трубной стали в состоянии поставки. При увеличении содержания серы в металле данный эффект усиливается.

Практическая значимость

Результаты диссертационной работы позволили провести анализ и коррекцию технологии внепечной обработки стали 20КТ на ОАО «Волжский Трубный Завод» с целью повышения чистоты стали по содержанию оксидных неметаллических включений.

Разработанная новая экспресс-методика циклической вольтамперометрии была использована ПАО «Северсталь» для оценки коррозионного поведения различных марок трубных сталей.

Результаты диссертационной работы 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.

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 ВАК РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Изложена на 129 страницах, содержит 35 рисунков, 22 таблицы. Список литературы включает 145 источников.

Глава 1 Литературный обзор

Магистральный трубопроводный транспорт является важнейшей составляющей топливно-энергетического комплекса России. Он играет ключевую роль в обеспечении потребностей общества и всей экономики в энергоресурсах.

По магистральным трубопроводам перемещается 100 % добываемого газа, 99 % нефти, более 25 % продукции нефтепереработки.

Протяженность российских магистральных трубопроводов превышает 221 тыс. км, из которых 153 тыс. км это газопроводные магистрали, свыше 48 тыс. км нефтепроводы, более 20 тыс. км это нефтепродуктопроводы.

Строительство магистральных трубопроводных систем способствует освоению новых, в том числе отдаленных месторождений. В свою очередь освоение новых месторождений требует не только увеличения объемов производства трубной продукции, особенно большого диаметра, но и повышает требования к её качеству. Исходя из необходимости повышения стойкости действующих и повышения параметров (высокое внутреннее давление, внешнее давление в глубоководных трубопроводах, высокая агрессивная среда снаружи) вновь проектируемых, к металлу и трубам предъявляются новые, значительно более высокие требования.

В зависимости от назначения, климатических факторов и других характеристик в системе трубопроводного транспорта эксплуатируются различные трубы. Так, стоит выделить трубы большого, среднего и малого диаметра, а также насосно-компрессорные и обсадные трубы. Их краткие характеристики приведены ниже.

Трубы большого диаметра используются для строительства магистральных газо- и нефтепроводов различного давления, в системе топливно-энергетического комплекса, а также водопроводных сетях и теплотрассах общего назначения. Как правило, используют прямошовные электросварные трубы из низкоуглеродистой или низколегированной стали диаметром от 530 до 1420 мм (в зависимости от пропускной способности) с толщиной стенки 7-19 мм и длиной 10.6-11.6 м. Трубы для магистральных газонефтепроводов регламентируются ГОСТ 20295-85. Для защиты от коррозионного разрушения магистральные трубы покрывают внешней изоляцией. В основном развитие коррозионных процессов трубопроводов протекает в местах дефектов изоляционного покрытия.

Трубы малого и среднего диаметра применяются для строительства промысловых трубопроводов. Они служат для транспортировки добываемой газо-нефтежидкостной смеси от разрабатываемой скважины до пункта сбора и хранения

сырой нефти и газа. Данные трубы эксплуатируются в жестких коррозионных условиях, поэтому вследствие разрушения внутренней поверхности трубы срок службы составляет от 1 до 5 лет. После демонтажа такие трубы, как правило, не подлежат восстановлению для повторного использования. К данной категории относятся трубы, изготовленные из стали марки 20КТ.

Насосно-компрессорные трубы необходимы при разработке скважин, доставки добываемой смеси углеводородов из разрабатываемого пласта на поверхность. Эти трубы, как правило, эксплуатируются в жестких условиях: они испытывают продольные, скручивающие и изгибающие нагрузки, а также воздействие коррозионно-активных компонентов, сопровождающих процесс добычи сырья. Основным отличием данного типа труб является большая толщина стенки, которая обеспечивает устойчивость колонны, и наличие резьбовых соединений. Насосно-компрессорные трубы регламентируются ГОСТ 633-80 и в некоторых случаях американским стандартом API 5CT. К насосно-компрессорным трубам предъявляются повышенные требования, такие как высокие механические и прочностные характеристики; герметичность; износоустойчивость; коррозионно-эрозионную стойкость в условиях высокоагрессивных сред и условий эксплуатации; повышенную стойкость к отложениям парафинов, битумов, асфальтенов и смол.

Обсадные трубы используются при разработке газовых и нефтяных скважин во время проведения буровых работ. Они применяются для укрепления стенок скважины, предотвращения обводнения и для разделения газоносных и нефтяных пластов. В качестве обсадных используются трубы среднего диаметра (114-508 мм с толщиной стенки 5.2-16.1 мм). Иногда возможно использование бывших в употреблении труб.

1.1 Качество металла труб

1.1.1 Требования к качеству металла труб

Современная система магистральных трубопроводов России начала создаваться более 50 лет назад. Увеличение рабочего давления (от 5 до 32 МПа) и расширение эксплуатации в различных климатических зонах, вело к постоянному ужесточению требований к металлу труб. Главным образом повышались требования к механическим свойствам, в частности к прочностным характеристикам. В России класс прочности труб обозначается символом "К" и оценивается временным сопротивлением металла при растяжении в кгс/мм². Необходимая категория выбирается при проектировании

исходя из многих факторов, включая давление трубопровода и климатические условия эксплуатации. В таблицах 1 и 2 представлены классы прочности по ГОСТ 20295-85 и американского стандарта API Spec 5L.

Таблица 1 – Класс прочности по ГОСТ 20295-85

Класс прочности	Временное сопротивление разрыву, Н/мм ² (кгс/мм ²), не менее	Предел текучести, Н/мм ² (кгс/мм ²)	Относительное удлинение, %, не менее
K34	333 (34)	206 (21)	24
K38	372 (38)	235 (24)	22
K42	412 (42)	245 (25)	21
K50	485 (50)	343 (35)	20
K52	510 (52)	353 (36)	20
K55	539 (55)	372 (38)	20
K60	588 (60)	412 (42)	16

Таблица 2 - Класс прочности по американскому стандарту API Spec 5L

Класс прочности	Предел текучести		Предел прочности при растяжении	
	PSI (фунт/дюйм ²)	МПа	PSI (фунт/дюйм ²)	МПа
X52	52000	358	66000	455
X56	56000	386	71000	489
X60	60000	413	75000	517
X65	65000	448	77000	530
X70	70000	482	82000	565
X80	80000	551	90000	620

Согласно таблиц 1 и 2 классы прочности российского и американского стандартов соотносятся следующим образом: K52 (X56), K56 (X65), K60 (X70), K65 (X80).

История развития трубных сталей и технологии их производства началась в середине прошлого века в Европе и США в связи с постоянно повышающимися требованиями к продукту.

Первоначально, в 50-е годы прошлого века, для труб магистральных газопроводов применяли горячекатаные стали, прочностные свойства которых обеспечивались за счет повышенного содержания углерода и марганца или хрома. Стали типа 19Г и 14ХГС соответствовали категориям X42-X46 по API, однако имели повышенную склонность к хрупкому разрушению за счет большой доли перлита. Незначительный эффект упрочнения также сопровождался ухудшением свариваемости.

В середине 60-х – начале 70-х годов прошлого столетия для труб диаметром до 1220 мм для эксплуатации под давлением 5.5 МПа были созданы низколегированные

стали 17ГС, 17Г1С, 17Г1С-У (горячекатаные и нормализованные) с уровнем временного сопротивления 510 Н/мм². Повышение прочностных свойств до Х52 обеспечивалось за счет увеличения содержания марганца, некоторого снижения содержания углерода (до 0.2 %) и ограниченное содержание серы (до 0.02 %). При этом удалось повысить ударную вязкость. Однако эти стали характеризовались достаточно крупным зерном и выраженной перлитной полосчатостью.

Увеличение прочности сталей третьего поколения до Х60 (К52) и выше было достигнуто применением карбонитридного упрочнения (введения микродобавок V, Nb, Ti) [3]. Трубные стали типа 14Г2САФ, 17Г2АФ, 14Г2АФ-У традиционно поставлялись в нормализованном состоянии с пределом прочности 550-590 Н/мм². Высокие вязкие свойства таких сталей достигались также снижением содержания серы (до 0.008 % у стали марки 14Г2АФ-У) и контроля формы сульфидных включений. Началось использование выплавки сталей в кислородных конвертерах с непрерывной разливкой, для отдельных марок использовали обработку в ковше жидкими синтетическими шлаками. Однако данные стали не отвечали предъявляемым требованиям из-за низкого сопротивления хрупкому разрушению, определяемого в испытаниях падающим грузом (DWTТ¹). До конца 70-х годов в стандарты вносились все более высокие требования к ударной вязкости, свариваемости, что достигалось повышением чистоты сталей и уменьшением в структуре доли перлита (за счет уменьшения содержания углерода до 0.08-0.12 %).

С целью повышения сопротивления хрупкому разрушению и свариваемости металла для труб с пределом прочности 510-540 Н/мм² была создана группа экономнолегированных сталей марок 13ГС, 13Г1С-У, подвергаемых термомеханической прокатке, которые характеризовались пониженным содержанием углерода, повышенной чистотой по сере (до 0.007%) и добавкой титана, в качестве микролегирующего элемента.

Ужесточение требований в начале 80-х годов к ударной вязкости зоны термического влияния, сопротивлению коррозионному растрескиванию и другим свойствам потребовало перехода на новые технологии в сталеплавильном производстве. В нашей стране и за рубежом применяли контролируемую прокатку (КП) при изготовлении листа, штрипсов, профилей труб с повышенным уровнем механических свойств. Под КП понимается производство горячекатанных изделий с

¹ DWTТ (Drop Weight Tear Testing) для оценки хладноломкости листового проката толщиной 3,2-19,1 мм из низкоуглеродистых низколегированных сталей для сварных газопроводных труб большого диаметра; метод широко распространен в США и стандартизован ASTM.

регламентацией основных параметров: температуры начала и конца деформации, ее степени и дробности, скорости последеформационного охлаждения. Стали четвертого поколения – малоперлитные микролегированные (09Г2ФБ, 10Г2ФБ и др.), были созданы на базе зернограничного, субструктурного и дисперсионного упрочнения (временное сопротивление 550-590 Н/мм²). Применение КП позволяет значительно измельчить зерно феррита и получать для феррито-перлитных низколегированных трубных сталей с содержанием углерода до 0.1 % свойства до класса прочности X70 (K60). Оптимизация структуры позволила снизить температуру эксплуатации труб из этих сталей до -15 ÷ -20 °С. Чистые стали (в частности, по содержанию серы и фосфора) с модифицированными неметаллическими включениями (НВ), низким содержанием газов (и углерода) нашли широкое применение.

Дальнейшее развитие проводилось в направлении создания низколегированных сталей с иными типами структур (низкоуглеродистого бейнита), подвергаемых термомеханической прокатке (ТМП) с ускоренным охлаждением. Высокая конструкционная прочность сверхнизкоуглеродистых ($C \leq 0.05$ %) низколегированных сталей классов прочности X70-X100 позволила повысить рабочее давление в трубопроводах, в частности газов, до 7.5-10 МПа. Увеличение пропускной способности при необходимости уменьшения общего расхода металла обеспечило значительные экономические преимущества использования данных сталей. Исключительно высокая прочность сталей была достигнута благодаря формированию мелкозернистой структуры матрицы, упрочненной дисперсными частицами специальных карбидов. Чистота сталей по примесям, отсутствие перлита, малый размер структурных составляющих (5-8 мкм) в таких сталях обеспечивают высокую хладостойкость – вязкость при отрицательных температурах.

К современному металлу труб, особенно к магистральным газо- и нефтепроводам, предъявляются требования не только к механическим свойствам – высокой прочности, текучести, ударной вязкости, но и к коррозионной и трещиностойкости. Прочность металла трубы, толщина ее стенок и прочность сварных соединений напрямую влияют на расход металла для трубопровода, уровень допустимых рабочих давлений и, следовательно, на пропускную способность трубопровода.

Технические требования к сталям для производства труб на сегодняшний день весьма разнообразны и достаточно жесткие. Они вытекают из необходимости создания сооружений повышенной эксплуатационной надежности и долговечности в условиях статического, динамического или знакопеременного нагружения, в том числе при

отрицательных климатических температурах и воздействии агрессивных сред. Разработка технических требований, предъявляемых к металлу труб, создание новых составов сталей и металлургических технологий их получения должны строиться с учетом многофакторной надежности металла труб нефтегазопродуктопроводов. При этом надежность металла труб зависит не только от его исходного состояния, а и от стабильности структурного состояния металла в процессе эксплуатации.

В период с 2002 по 2014 г. было внесено большое количество изменений в национальную базу стандартов на трубную продукцию в связи с повышением требований к их качеству [4]. Также параллельно гармонизируются национальные стандарты России и зарубежные стандарты. Например, ГОСТ ИСО 3138-2012 "Нефтяная и газовая промышленность. Трубы стальные для систем трубопроводного транспорта" гармонизирован со стандартом Американского нефтяного института API Specification 5L: 2012 «Specification for Line Pipe» и европейскими стандартами EN 10208-1, EN 10208-2. Действующий стандарт ГОСТ ИСО 3138-2012, американский стандарт и европейский стандарт ISO 3138:2007 устанавливают применение высокопрочных труб с временным сопротивлением 915 МПа (марка трубы X120) [5].

Согласно СТО Газпром 2-4.1-713-2013 [6] необходимо контролировать следующие механические свойства основного металла, определенные при испытаниях образцов на растяжение: предел текучести, предел прочности, относительное равномерное удлинение, относительное удлинение после разрыва, относительное сужение после разрыва, отношение предела текучести к временному сопротивлению. Механические свойства должны соответствовать нормам в зависимости от класса или категории прочности. Сварные соединения труб должны выдерживать испытания на статический изгиб по стандарту API Spec 5L на угол 180°.

Усиление экологических требований привело к введению классификации труб для магистральных трубопроводов не только по классам прочности, но и по категориям качества. Причиной этого является строительство трубопроводов в сложных природно-климатических и геотектонических условиях. Межгосударственный стандарт ГОСТ 31447-2012 «Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов. Технические условия» нормирует две категории качества труб: I – обычного исполнения, II – хладостойкого исполнения. Отличие категорий заключается в уровне требований по ударной вязкости (KCU и KCV) и проценту волокна в изломе (DWTT) при нулевой и отрицательных температурах. Национальный стандарт ГОСТ Р 56403-2015 "Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Трубы стальные сварные. Технические условия" установил три уровня

качества труб: · I - обычного исполнения, · II – хладостойкого исполнения (K50-K60), · III – с повышенными эксплуатационными характеристиками (K56-K60). В стандарте ГОСТ Р 56403-2015 впервые было установлено соответствие между классами прочности и категориями качества труб [5].

Повышенные требования к трубной продукции стимулировали внедрение новых технологий на отечественных металлургических и трубных заводах, способствовали техническому перевооружению и повышению культуры производства в трубной отрасли.

Ужесточение требований относится не только к готовым трубам, но и к трубному прокату и к исходной заготовке. Последовательный контроль качества металла на каждом этапе производства позволяет получить продукцию высокого качества. Требованиями к исходной заготовке являются: химический состав, чистота металла по примесям и неметаллическим включениям, макроструктура и толщина сляба для листа больших толщин. Число требований к трубному прокату непрерывно увеличивается. Наряду с прочностью и толщиной прокат должен обладать полным комплексом механических характеристик, таких, как вязкость и хладостойкость. В зависимости от условий эксплуатации металл должен обладать дополнительными свойствами: стойкостью к водородному и сероводородному растрескиванию (НІС), стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением (SCC), трещиностойкостью (CTOD) и др. Готовые трубы, как правило, большого диаметра, дополнительно подвергаются комплексным испытаниям. После заводского контроля (контроля геометрических параметров, химического состава и механических свойств) проводят гидравлические испытания на определение трещиностойкости и полигонные испытания с целью оценки сопротивления протяженному разрушению.

Создание конструкционных сталей с комплексом повышенных эксплуатационных характеристик и технологического процесса их производства возможно при реализации следующей схемы: химический состав – технологические параметры – структура – свойства. Варьирование состава стали является первой возможностью изменения структуры и свойств. На основании выбранного состава стали корректируется технология производства. Однако выбор границ химического состава сталей повышенной прочности с комплексным упрочнением определяется технологическими возможностями оборудования.

В области использования защитных покрытий труб для строящихся и ремонтируемых трубопроводов основной технологической тенденцией является отказ от нанесения покрытий в полевых условиях и применение труб только с заводской

изоляция. На сегодняшний день разработаны и прошли апробацию требования к трубам с трехслойным заводским изоляционным покрытием на основе экструдированного полиэтилена (толщиной до 3.0 мм) или пенополиуретана.

Также произошло совершенствование способов автоматической дуговой сварки кольцевых монтажных стыков труб и появление нового высокопроизводительного сварочного оборудования. На сегодняшний день практически произошел отказ от ручной дуговой сварки. Одним из прогрессивных способов сварки кольцевых стыков труб является способ автоматической сварки порошковыми проволоками в среде защитных газов.

Трубы, а также все оборудование, предназначенное для эксплуатации на участках с высокой сейсмической активностью (воздействие до 8 и свыше 8 баллов по шкале MSK-64), должны сохранять прочность, герметичность и работоспособность во время и после воздействия землетрясения. К материалу трубы в зависимости от уровня возможного сейсмического воздействия предъявляют дополнительные требования по запасу пластичности. Новые требования предъявляются к шиберным задвижкам, насосным агрегатам, регулирующей и предохранительной арматуре.

1.1.2 Механические свойства

Нормы механических свойств металла для бесшовных и сварных труб регламентируются соответствующими ГОСТ и ТУ, либо устанавливаются заказчиком.

К механическим свойствам относятся прочность (основной показатель – предел текучести), твердость, упругость, пластичность и вязкость.

Для низкоуглеродистых сталей соотношение предела текучести и размера зерна описывается уравнением Холла-Петча [7]:

$$\sigma_T = \sigma_o + kd^{1/2} \quad (1)$$

где σ_T - предел текучести, σ_o – напряжение трения; k - константа; d - размер зерна. Произведение $kd^{1/2}$ представляет собой зернограницное упрочнение. Соотношение (1) количественно описывает рост предела текучести с уменьшением размера зерна. Величину предела текучести феррито-перлитной стали можно рассматривать как сумму следующих параметров:

$$\sigma_T = \sigma_o + \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{m.p.} + \Delta\sigma_{\partial.y.} + \Delta\sigma_3 \quad (2)$$

где σ_o – напряжение трения решетки α -Fe;

$\Delta\sigma_n$ – упрочнение за счет перлита;

$\Delta\sigma_{m.p.}$ – упрочнение α -твердого раствора при легировании (влияние C, Mn, Si);

$\Delta\sigma_{\text{д.у.}}$ – упрочнение дисперсионными частицами карбидов и нитридов;

$\Delta\sigma_3$ – зернограничное упрочнение, равное $kd^{1/2}$.

Вклад каждого параметра при оценке предела текучести низколегированных феррито-перлитных сталей ориентировочно составляет следующие значения (%): σ_0 – 5-10, $\Delta\sigma_n$ – 5-15, $\Delta\sigma_{\text{м.р.}}$ – 25-40 (Mn, Si, Ni, P), $\Delta\sigma_{\text{д.у.}}$ – 20-25 (V, Nb, Ti и Al, N – в нитридах), $\Delta\sigma_3$ – 30-40 (V, Nb, Ti и Al, N – в нитридах).

Увеличение предела текучести стали обычно сопровождается повышением склонности к хрупкому разрушению. Каждый из механизмов упрочнения согласно уравнению (2) в той или иной степени приводит к охрупчиванию стали и повышает температуру перехода из вязкого в хрупкое состояние, кроме зернограничного упрочнения. Достигнуть упрочнения стали с улучшением хладостойкости и «перекрыть» эффект охрупчивания других механизмов возможно только сильным измельчением зерна. На рис. 1 показано [8] соотношение предела прочности и предела текучести с размером зерна для низкоуглеродистых микролегированных сталей. Из рисунка видно, что для достижения требуемых свойств необходимо использовать все механизмы упрочнения.

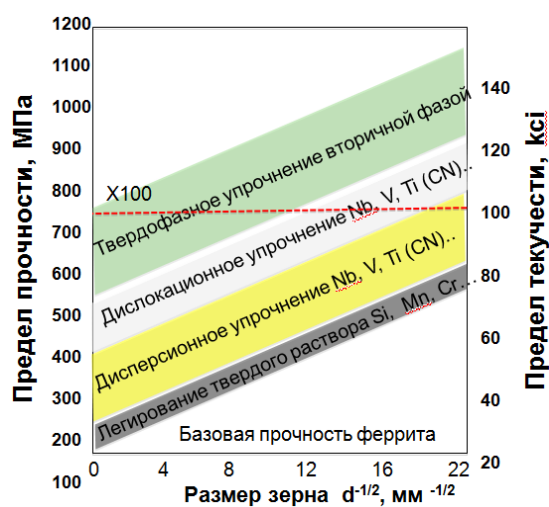


Рис. 1. Механизмы увеличения предела прочности и предела текучести в зависимости от размера зерна для низкоуглеродистых микролегированных сталей [8].

Повышение прочностных характеристик неизбежно приводит к изменению коррозионного поведения металла.

Влияние химического состава. При исследовании роли углерода в формировании комплекса свойств низкоуглеродистой стали (0.09-0.23 % C) установлено [8], что с увеличением содержания углерода прочностные свойства линейно возрастают. При этом пластичность, ударная вязкость и хладостойкость (T_{50})

ухудшаются. Данная закономерность связана с увеличением доли перлита как структурной составляющей при возрастании содержания углерода. Для низколегированной стали увеличение содержания углерода от 0.03 до 0.17 % сопровождается опережающим ростом предела прочности по сравнению с пределом текучести. При этом сопротивление вязкому разрушению снижается, а порог хладноломкости повышается. Варьирование содержания углерода не оказывает влияния на прочностные свойства и характеристики сопротивления разрушению в горячекатаном состоянии и после контролируемой прокатки. Поэтому, содержание углерода надо снижать, но при этом снижается и прочность стали. Именно поэтому повышение прочности обычно осуществляют другими, менее вредными с точки зрения охрупчивания, способами упрочнения.

Первым шагом на пути развития качества труб являлось микролегирование стали малыми добавками карбонитридообразующих элементов. К таким элементам относятся V, Nb, Al, Ti, Zr и B. Присутствие микролегирующих элементов в количестве до 0.1 % является важной характеристикой современных сталей. Их влияние связано с выделением избыточных фаз. Дисперсные выделения фаз, которые формируются в структуре при распаде пересыщенных твердых растворов, препятствуют движению дислокаций, вызывая упрочнение матрицы. Дополнительно частицы этих фаз измельчают аустенитное и ферритное зерна, влияют на тип структурных составляющих, тип и характер распределения дефектов кристаллического строения. Дисперсионное упрочнение происходит в основном за счет карбидов, нитридов и комплексных соединений на их основе. Карбиды и нитриды переходных металлов относятся к фазам внедрения. В сталях с карбонитридным упрочнением высокая прочность сочетается с малой склонностью к хрупким разрушениям [7].

Стали типа 15Г2СФ, 10Г2Б, 12Г2СМФ, 16Г2АФ с карбонитридным упрочнением применяют для изготовления наиболее ответственных сварных металлоконструкций, эксплуатируемых как в обычных условиях, так и в условиях севера, в районах с температурой ниже -40°C .

Малоперлитные стали типа 09Г2ФБ с пониженным содержанием углерода (до 0.1 %) являются разновидностью сталей с карбонитридным упрочнением. Такие стали имеют мелкозернистую структуру феррита в количестве не более 5-10 % с дисперсными карбонитридами ванадия и ниобия. Достижение оптимальной структуры и высоких механических свойств происходит за счет контролируемой прокатки.

Для получения металла, имеющего стойкость к сероводородному растрескиванию, необходимо повышение чистоты металла по неметаллическим

включениям, отсутствие ликвационной неоднородности исходной заготовки и повышения однородности структуры готового проката. Перечисленные требования достижимы путем создания сталей с пониженным содержанием углерода, повышением чистоты по сере и фосфору, использованием новых технологий при разливке стали на машине непрерывного литья, управлением фазовыми превращениями (устранение полосчатости и формирование однородной структуры) за счет термомеханической прокатки.

Для производства проката классов прочности выше K60 (X70) потребовалось изменение структуры металла от феррито-перлитной к структурам промежуточного типа. Осуществить данный переход удалось изменением схемы легирования – добавлением в сталь легирующих элементов, повышающих устойчивость аустенита (Mn, Cr, Ni, Cu, Mo и др.). Увеличение концентрации легирующих элементов влияет на свойства трубных сталей следующим образом:

- *марганец* – приводит к возрастанию прочностных характеристик, твердости, пластичности. Увеличение марганца выше 1,5 % в низкоуглеродистых сталях способствует повышению сопротивления хрупкому разрушению. Марганец в малоперлитных сталях регулирует кинетику $\gamma \rightarrow \alpha$ – превращения, упрочняет феррит, увеличивает сопротивление хрупкому разрушению;
- *кремний* – приводит к возрастанию твердости стали при незначительном снижении относительного сужения и удлинения;
- *хром и молибден* – приводит к упрочнению твердого раствора, к повышению твердости стали, прочности и предела текучести. При этом существенно возрастает относительное удлинение, сужение и ударная вязкость;
- *медь* – вызывает упрочнение твердого раствора, снижает ударную вязкость и хладостойкость малоперлитных сталей;
- *ванадий, ниобий, титан*, как микролегирующие элементы, обладают высоким сродством к углероду, азоту и кислороду. Они образуют карбиды VC, NbC, TiC и нитриды TiN, VN, NbN и карбонитриды. Введение данных элементов приводит к увеличению твердости, прочности и пластичности;
- *бор* – увеличивает прокаливаемость сталей, однако приводит к уменьшению ударной вязкости и хладостойкости, снижает сопротивление развитию трещины.

Повышение рабочих давлений в трубопроводах до 120–200 атм., привело к повышению норм по ударной вязкости при температуре эксплуатации, в отдельных случаях до 250 Дж/см² при высоком уровне прочностных свойств (X70-X80). Глубокая десульфурация стали (до 0.001-0.003% S), снижение содержания углерода до 0.04-

0.06% и формирование структуры дисперсного низкоуглеродистого бейнита позволили решить данную задачу. Снижение содержания углерода в стали привело к проблеме повышения соотношения предела текучести к пределу прочности, что учтено при создании сталей с ферритно-бейнитными или ферритно-бейнитно-мартенситными структурами.

В дальнейшем было освоено производство проката большей толщины (условно 30 мм и выше) и более высокого класса прочности (K65 (X80)) и выше. Для формирования требуемой структуры потребовалось применение ускоренного охлаждения в процессе ТМП.

В работе [10] изучено влияние 0.15 % молибдена на свойства и микроструктуру толстолистового проката, изготовленного из трубных сталей. Высокие прочностные характеристики и сопротивление водородному растрескиванию были достигнуты применением контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением.

Развитие трубных сталей на примере изменения структуры показано на рис. 2 [9].

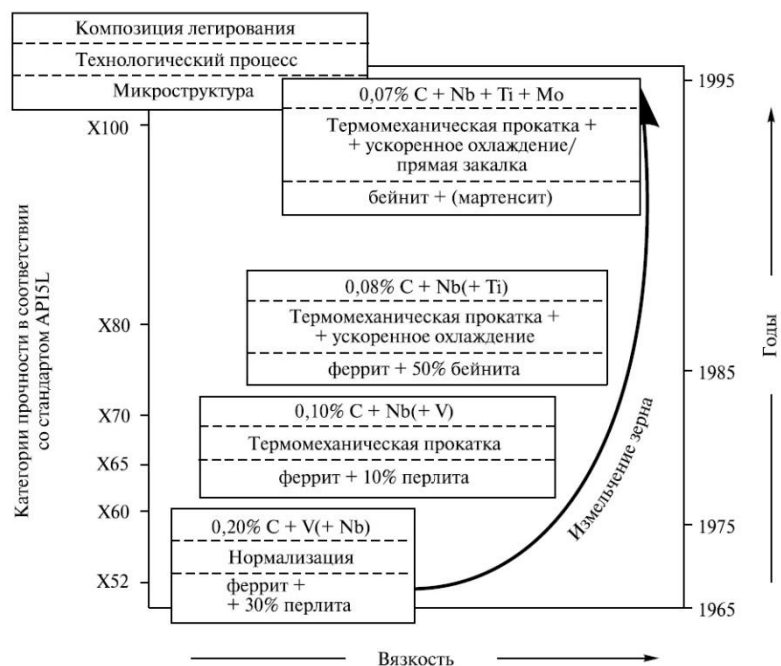


Рис. 2. Схема изменения структур трубных сталей [9].

Согласно рисунку, измельчение зерна и, соответственно, увеличение прочностных характеристик достигается условиями прокатки и термической обработки в ряду: нормализация – КП – ТМП – ТМП+ускоренное охлаждение (завершение прокатки в $(\gamma+\alpha)$ -области) – ТМП+ускоренное охлаждение/прямая закалка (формирование оптимальной структуры за счет управления $(\gamma-\alpha)$ -превращением) [11].

Основными преимуществами процесса ТМП по сравнению с традиционной КП являются [12]:

- получение мелкозернистой, равномерной структуры металла с пониженными уровнями полосчатости, внутренних напряжений и анизотропии свойств;

- возможность уменьшения содержания углерода и легирующих элементов для данного уровня прочности стали, что позволяет снизить себестоимость и повысить свариваемость, вязкость и хладностойкость проката, а также снизить уровень сегрегации в слябе;

- снижение нагрузок на стан за счет более высокой температуры конца прокатки и повышение темпа прокатки вследствие сокращения паузы при подстуживании раскатов.

Это технология производства листов и штрипсов для высокопрочных труб большого диаметра позволяет выполнить требования трубопроводной отрасли по надежности и безопасности.

В современных низкоуглеродистых низколегированных сталях после термомеханической прокатки может формироваться смесь разнообразных ферритных фаз. Конечная структура и, следовательно, свойства зависят в основном от химического состава стали (базовый состав, микролегирующие добавки, примеси); исходного состояния аустенита; размера зерна, распределения легирующих элементов между твердым раствором и избыточными фазами; условий деформации и охлаждения.

Различие свойств сталей с феррито-перлитной и феррито-бейнитной структурой обусловлено особенностями их структурных составляющих. Средний размер ферритных зерен после КП составляет ~5 мкм, минимальный ~2 мкм. В то же время пластины игольчатого феррита в феррито-бейнитных сталях при окончании прокатки в нижней части аустенитной области и последующем ускоренном охлаждении имеют эффективный размер зерна около 1 мкм, ширина отдельных пластин может достигать 0.2 мкм. Плотность дислокаций в бейните в 4-5 раз больше (за счет сдвигового механизма образования), чем в феррите [13], что дает возможность получить дополнительный прирост прочности и вязкости в сталях с феррито-бейнитной структурой.

Влияние пластической деформации на структуру и свойства трубной стали достаточно хорошо изучено. В работе [14] изучали влияние скорости охлаждения (0.1, 0.9, 2.8, 52 град/с) на механические свойства стали 05Г2МФБ. Показана возможность увеличения прочностных характеристик за счет измельчения ферритного зерна в феррито-перлитной структуре за счет увеличения скорости охлаждения. Однако,

появление в структуре некоторого количества бейнитной составляющей, сопровождалось снижением ударной вязкости при отрицательных температурах.

В работе [15] изучено влияние пластической деформации на свойства трубной стали 04Г2Б. Показано, что снижение температуры деформации, осуществляемой в аустенитном состоянии, способствует повышению прочностных свойств стали с феррито-бейнитной структурой без потери вязкости при отрицательных температурах.

Бейнитные микроструктуры в настоящее время все в большей степени используют для получения требуемого комплекса свойств высокопрочных сталей, применяемых для изготовления труб классов прочности X80-X120, при этом необходимо не только эффективное измельчение структуры, обеспечиваемое мелким и сверхмелким бейнитным ферритом, но и формирование бейнита определенного типа. Например, вязкость чувствительна к типу и распределению второй фазы. Поэтому очень важно понять морфологию бейнита на уровне, который контролирует свойства материала. Бейнит – весьма сложная структура для количественной интерпретации, его характеристики не выявляются с помощью оптической микроскопии. Основная проблема количественной оценки бейнита в структуре – определение эффективного размера зерна, т.е. типа границ и их разориентировки, определяющих прочность и вязкость металла.

На примере стали 05Г1МБ варьирование температурно-деформационными режимами контролируемой прокатки в сочетании с ускоренным охлаждением позволяет получить широкий спектр структур: полигональный и неполигонный феррит, верхний бейнит, а также частицы карбонитридов различной морфологии. Например, после деформации при относительно высоких температурах (1000–1050 °С) большая часть ниобия остается в твердом γ -растворе и выделяется в ходе (γ - α)-превращения в α -фазе при ускоренном охлаждении в форме дисперсных частиц NbC размером около 5 нм. Горячая пластическая деформация в интервале температур 930–970 °С и ниже инициирует интенсивное выделение в γ -фазе равномерно распределенных, некогерентных частиц Nb(C, N) и (Ti, Nb)(C, N) размером 150–500 мкм, не вносящих существенного вклада в упрочнение. В зависимости от режимов прокатки и охлаждения механические свойства проката меняются в широком диапазоне (предел текучести от 508 до 620 Н/мм²). Наиболее высокие прочностные свойства достигаются при охлаждении из нижней части γ -области до температур 550–500 °С. При этом формируется дисперсная микроструктура, состоящая из мелкозернистого полигонального, квазиполигонального феррита и бейнита.

1.1.3 Вредные примеси, ликвация

Реально достигаемые содержания нежелательных примесей в трубных сталях составляют (%): 0.008-0.010 фосфора; 0.001 серы; 0.003 азота; 0.001 общего кислорода; 0.0001–0.0002 водорода [16]. Стандарты Американского нефтяного института (API) регламентируют только предельное содержание серы (≤ 0.06 %) и фосфора (≤ 0.04 %). Согласно СТО Газпром 2-4.1-713-2013 [6], регламентируются следующие предельные концентрации (%): 0.015 фосфора, 0.005 серы, 0.009 азота.

Вся сера, содержащаяся в металле, находится в сульфидных включениях, которые ухудшают эксплуатационные свойства сталей. По этой причине сталь необходимо подвергать десульфурации, а также модификации сульфидных включений. Большая часть серы удаляется уже в ходе доменного процесса и последующей десульфурации жидкого чугуна. Добиться сверхнизкого содержания серы можно только десульфурацией жидкой стали в ковше, что осуществляется с использованием реагентов, обладающих высоким сродством к сере – соды, магнезия, извести, соединений кальция и редкоземельных металлов.

Включения сульфидов, в частности, отрицательно влияют на коррозионную стойкость металла. Известно [17], что сульфид марганца является наиболее активным с коррозионной точки зрения в коррозионностойких сталях в хлоридных и бромидных средах (как в разбавленных, так и концентрированных) при pH от 0 до 7.

Такие элементы, как медь, олово, мышьяк и сурьма, не могут быть удалены с помощью обычных средств ковшовой металлургии. При снижении содержания серы и кислорода в стали возрастает влияние Sn, Sb, Pb, As на свойства металла как поверхностно активных элементов, обогащающих границы зерен и снижающих прочность и ударную вязкость металла, температуру хрупко-вязкого перехода и коррозионную стойкость. Суммарное содержание (As, Sb, Sn, P, Zn, Bi) не должно превышать 0.02%, (Cu, Ni, Cr) – 0.05 % (если не являются легирующими). Поэтому тщательный отбор скрапа, основного источника этих, как правило, вредных элементов в расплаве, является единственной возможностью свести к минимуму их содержание в стали.

В малоперлитных трубных сталях с Nb и Ti, а также в высокопрочных трубных сталях бейнитного класса, микролегированных В, азот является вредной примесью. Присутствуя в твердом растворе, он приводит к понижению предела текучести и временного сопротивления готового проката. Содержание азота более 0.007-0.010 % может вызывать избыточное выделение карбидной фазы ниобия в аустените, участвующего в процессе дисперсионного твердения феррита, вследствие уменьшения

растворимости Nb(C, N). Отрицательное влияние азота можно нейтрализовать путем введения микродобавок Ti для связывания азота в высокотемпературную фазу TiN. При этом необходимо, чтобы содержание титана превышало содержание азота по следующему соотношению: $Ti (\%) > 3.42 N (\%)$.

Присутствие водорода в стали приводит к временному снижению пластичности. Ликвационные неоднородности способствуют водородному растрескиванию. Сопротивление разрушению понижается с увеличением количества перлита и сульфидов.

Фосфор относится к числу элементов, обладающих наибольшей склонностью к ликвации и образованию сегрегации по границам зерен. Основными механизмами влияния фосфора на свойства стали являются интенсивное упрочнение за счет образования твердого раствора и ослабление межфазных и межзеренных границ вследствие образования сегрегаций [18, 19]. Влияние содержания фосфора (0.002–0.040%) на T_{50} зависит от типа структуры и условий охлаждения (характера разрушения). Влияние уровня прочности (типа структуры) на характер зависимости T_{50} от содержания фосфора описывается следующей зависимостью: $T_{50} = 0.454 \sigma_b P$, где P - содержание фосфора в % масс.

Сопротивление вязкому разрушению снижается с повышением содержания фосфора и прочности стали согласно уравнению: $\Delta KCV^{max} = -0.257 \sigma_b - 374P$. В низколегированной стали фосфор слабо снижает KCV^{max} (упрочнение твердого раствора), для более легированной стали влияние возрастает.

Эффект улучшения хладостойкости от снижения содержания фосфора, возрастает с укрупнением зерна, т.е. чем мельче зерно, тем меньше влияние фосфора. После изотермической выдержки при 550 °С (имитация смотки в рулон) влияние фосфора и зависимость от состава (типа структуры) усиливаются (отпускное охрупчивание).

Необходимо снижение содержания фосфора с 0.02 до 0.01 % для достижения высокой вязкости для сталей категорий прочности X80-X100 ($\sigma_b > 680-800 \text{ Н/мм}^2$), имеющих бейнитную структуру, при содержании углерода менее 0.05 % и серы менее 0.002 %.

Влияние фосфора в конструкционных сталях в зависимости от структуры описано в [20]. В работе [21] рассмотрено влияние фосфора на сопротивление разрушению сталей, подвергнутых контролируемой прокатке.

1.1.4 Неметаллические включения

Неметаллические включения (НВ) являются важнейшим фактором, характеризующим «металлургическое» качество стали. В частности, включения снижают механические свойства и отрицательно влияют на коррозионную стойкость трубопроводов при эксплуатации. Например, сульфидные включения ухудшают ударную вязкость стали даже при самых малых содержаниях.

Согласно СТО Газпром 2-4.1-713–2013 [6] нормы загрязненности НВ стали для труб категории Е составляют (баллы, средний/максимальный): сульфиды 1.0/1.5, оксиды (строчечные, точечные) 2.0/2.5, силикаты (хрупкие, пластичные) 2.0/3.0, (недеформируемые) 2.5/3.0.

Химический и фазовый состав включений обычно сложный, и его важно знать для диагностики их происхождения. Но качество металла зависит не столько от общего количества (объемной доли) включений, сколько от [22-24]:

- вида, химического состава неметаллических включений;
- размеров, форм и размерного распределения неметаллических включений;
- прочности связи неметаллических включений с матрицей;
- прочности стали и величины приложенных напряжений.

Для определения количества, размеров и вида НВ используются автоматизированные методы количественного металлографического анализа [25]. Для анализа морфологии и состава включений используются методы локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозондов или способы электролитического выделения осадков с последующим анализом - методами мокрой химии, петрографии и рентгеновской дифракции [26]. В таблице 3 приведено сравнение различных методов анализа НВ в сталях с точки зрения экспрессности и достоверности получаемых результатов, преимуществ и недостатков методов [27].

Таблица 3 - Сравнение различных методов анализа неметаллических включений в сталях [27]

Метод исследования	Предмет анализа	Время анализа	Результат анализа и преимущества метода	Недостатки
Микрохимический	осадок	1 день	Химический состав	Трудоемкость, сложность и низкая точность
Электрохимическое осаждение с анализом осадка	образец 20-30 г	2-3 дня	Анализ морфологии и состава включений	Трудоемкость; сложность, возможны потери части осадка
Металлографический, бальная оценка (например, ГОСТ 1778-70)	шлиф, 10 см ²	20 мин	Быстрота	Влияние качества шлифа, трудоемкость и субъективность оценки
Автоматические анализаторы изображения	шлиф, 160 мм ²	2-3 часа	Быстрота и представительность данных	Влияние качества шлифа, влияние настроек и типа анализатора
Локальный петрографический	шлиф		Структура и фазовый состав	
Рентгеновский микроанализ	шлиф	2-3 часа	Локальность, анализ состава и морфологии включений	Влияние качества шлифа, субъективность результатов
Оптическая PDS спектрометрия	шлиф 60 мм ²	2-3 мин	Анализ Al, Ca во включениях, высокая экспрессность	Низкая точность, полуколичественные результаты
Газовый анализ	образец 1 г	1 мин	Высокая экспрессность и точность	Только интегральные характеристики

Однако, на сегодняшний день, соответствие требованиям нормативно-технической документации по химическому составу стали, ее микроструктуре, чистоте по традиционным неметаллическим включениям (НВ), оцениваемым по ГОСТ 1778-70 [28], некоторым механическим характеристикам не гарантирует проектный срок эксплуатации из-за коррозионных повреждений трубопроводов.

В ряде случаев, в транспортируемых продуктах присутствует водная среда, содержащая сульфаты и хлориды, являющиеся активаторами коррозии углеродистых сталей, а также агрессивные с коррозионной точки зрения газы – сероводород, CO₂. При этом неизбежно появление коррозионных поражений металла.

Исследования показали, что неметаллические включения могут повлиять на коррозионную стойкость стали и, в частности, его устойчивость к питтинговой коррозии [29], коррозионному растрескиванию под напряжением и растрескиванию иницированному водородом [30-34], сульфидному коррозионному растрескиванию [35], биокоррозии [36].

По данным [37-39], включения сульфидов (Ca, Mg, Mn)S и SiO₂ могут повлиять на локальную коррозию низкоуглеродистой стали в водной среде. Среди этих включений, содержащих Ca и S, наиболее агрессивными являются включения сульфида марганца, а незначительную опасность представляют собой силикаты.

Качество металла напрямую зависит от технологии его выплавки. При производстве металла с повышенными требованиями по НВ технология внепечной обработки и непрерывной разливки должна соблюдаться в полном объеме. В противном случае, неизбежна загрязненность не только эндогенными мелкими, менее 10 мкм, включениями (сульфидами, алюмосиликатами и др.), но и крупными включениями, до 100 мкм, имеющими эндогенную природу (шлакообразующие смеси, шлаки, огнеупоры) [40].

В настоящее время на заводах к трубным сталям определенных марок, в частности к стали 20КТ, предъявляется ряд дополнительных требований по чистоте металла – неметаллическим включениям. Это связано с тем, что металл труб эксплуатируется в агрессивных условиях, например, в условиях высоких температур, что может привести к ускорению коррозионных процессов.

В работе [30] проведена оценка металлургических факторов, главным образом неметаллических включений, на коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) (stress corrosion creaking; SCC) и водородное растрескивание (hydrogen-induced cracking; HIC) в низколегированных трубных сталях. Показано, что в водных средах с нейтральным рН и в средах, содержащих H₂S, на распространение трещин в трубопроводе влияют неметаллические включения, в основном сульфиды марганца. Также различную чувствительность к растрескиванию связывают с разной структурой металла труб.

В работе [34] проведена оценка влияния неметаллических включений в трубной стали X80 на водородное растрескивание и электрохимическое проникновение водорода в металл. Показано, что в металле присутствуют включения оксидов Al и Si, и включения сложного состава, содержащие Al–Mg–Ca–O. Водород собирается в основном на включениях оксидов алюминия и кремния, образуя концентратор напряжения.

В работе [41] проведены исследования влияния включений на КРН в трубной стали X70 в кислой среде. Показано, что возникновение микротрещин происходит на границе металл-включение. В основном растрескивание протекает на границе хрупких включений, содержащих алюминий. Глобулярные включения, содержащие кремний, а также включения Mg-Ca-S не способствуют образованию трещин.

В работе [42] изучено влияние фазового состава и неметаллических включений на развитие локальной коррозии сталей 20 и 17Г1С. Показано, что коррозионная стойкость углеродистой стали 20 зависит и от неметаллических включений и от фаз перлита и бейнита. Негативное влияние включений, особенно сульфидных, на коррозионное поведение представлено для низколегированной марганецсодержащей стали 17Г1С.

В середине 90-х годов было показано, что одной из причин снижения коррозионной стойкости труб в водных средах оказалась повышенная загрязненность сталей неметаллическими включениями, содержащими кальций. Такие включения, содержащие кальций в виде оксидной или сульфидной составляющей, получили название коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ) [2]. Было выявлено два типа КАНВ [43-45]:

1 тип – включения на основе алюминатов кальция, в некоторых случаях с добавками оксидов магния и кремния, и других элементов.

2 тип – включения, имеющие оксидное ядро произвольного химического и фазового состава с оболочкой сульфидов кальция. Ядро наиболее часто состоит из алюминатов кальция с разным соотношением CaO к Al_2O_3 , иногда с выделением сульфидов марганца.

В ЦНИИчермет им. И.П. Бардина в 2004 г. была разработана методика оценки степени загрязненности стали КАНВ. Методика заключается в травлении металла специальными реактивами и последующим подсчетом количества определенных оксидных включений методом оптической металлографии [1]. В работе [46] показано, что применение растровой микроскопии для определения классов неметаллических включений позволяет более точно (в 2-5 раз) определить количество КАНВ и прогнозировать их влияние на процессы локальной коррозии в стали.

В работе [47] показано, что при плотности КАНВ более 10 вкл/мм² скорость локальной коррозии составляла от 2 до 28 мм/год. Стали, содержащие КАНВ менее 2 вкл/мм², имели скорость коррозии не более 0.9 мм/год.

На ОАО "Северсталь" проведена работа по оценке загрязненности КАНВ сталей текущего производства с одновременным анализом технологических параметров их

выплавки и внепечной обработки по паспортам соответствующих плавов [48]. Исследования показали, что образование КАНВ напрямую зависит от количества введенного в сталь силикокальция.

Дальнейшие исследования образования включений при использовании различных модификаторов в процессе обработки стали и их влияние на коррозионную стойкость, привели к отказу от термина КАНВ. Например, в работах [49, 50] показано, что активные в отношении коррозии низколегированных сталей включения в водных средах представлены гораздо большими типами.

Однако в ряде работ [51, 52] отмечено, что на качество трубного металла наибольшее влияние оказывает размер включений, а не их состав.

Последующие исследования [53] коррозионной стойкости труб, эксплуатируемых в водных средах, показали, что количественная оценка загрязненности КАНВ не может однозначно коррелировать с реальной коррозионной стойкостью и сроком эксплуатации современных сталей. Отмечено, что активность КАНВ существенно различается в зависимости от их химического и фазового состава. Также авторы отмечают актуальность создания новых методик оценки коррозионной стойкости сталей, используемых для строительства нефтепромысловых трубопроводов, в зависимости от характеристик сталей.

Анализ литературы показал, что с изменением технологий производства современных трубных сталей, раскисленных алюминием и кальцийсодержащими модификаторами, произошли существенные изменения в составе неметаллических включений. В современных сталях присутствуют комплексные кальций и магний – содержащие неметаллические включения. Как показывают исследования, эти включения в металле отрицательно влияют как на свойства сталей, так и на коррозионную стойкость в процессе эксплуатации. Оценка коррозионного поведения включений в зависимости от типов и количества включений, а также от условий эксплуатации труб является важной задачей. Поэтому разработка экспрессных методов контроля загрязненности включениями и совершенствование методов оценки их влияния на коррозионное поведение металла являются актуальными.

1.1.5 Технологии выплавки трубной стали

В настоящее время на металлургических предприятиях стремятся к сокращению цикла плавки, поэтому в кислородных конвертерах и электродуговых печах производится только выплавка жидкой неафинированной стали. Выплавка сталей

более сложного состава с высокой степенью чистоты требует особой точности при доводке. Это возможно только при использовании современных технологий ковшовой металлургии, позволяющей достигать однородного химического состава, точного соблюдения температуры разливки и обеспечения требуемой степени чистоты [54].

Ковшовая металлургия охватывает все процессы обработки жидкой стали в разливочном ковше, в агрегате вакуумирования или установке ковш-печь, а также в промежуточном ковше и кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Разнообразные средства и технологические процессы ковшовой металлургии часто комбинируются, образуя четкие цепочки, необходимые в производстве стали специальных марок и обеспечивающие соответствие определенным требованиям по содержанию легирующих элементов или других добавок.

Известно, что трубные стали раскисляют алюминием, содержание которого колеблется от 0.02 до 0.05 %. При раскислении стали алюминием в жидкой стали в качестве первичных продуктов реакций раскисления образуются тугоплавкие высокоглиноземистые оксиды. Вследствие локальных перегревов расплавов, на участках взаимодействия присаживаемого в ковш в больших количествах алюминия с растворенным в металле кислородом, эти частицы выделяются в начальный момент в жидком виде и при перемешивании легко сталкиваются друг с другом, и укрупняются. Кроме того, частицы обладают высоким межфазным натяжением и плохо смачиваются металлом. Поэтому они всплывают из металла и поглощаются шлаком с высокими скоростями, вследствие чего содержание кислорода в ковше достигает минимального уровня уже к концу выпуска из печи [55].

Как правило, в трубной стали, раскисленные алюминием, основными типами неметаллических включений являются Al_2O_3 и магниевые шпинели (в случае использования периклазовой футеровки ковшей), а также сульфиды марганца и различные нитриды.

В последние годы на заводах применяются новые технологии выплавки сталей с использованием силикокальция. Применение силикокальциевой проволоки приводит к модификации включений Al_2O_3 до жидких алюминатов кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 2Al_2O_3$) при температурах внепечной обработки стали (1600-1670 °С). Данная процедура обеспечивает разливаемость стали на установке непрерывного литья за счет предотвращения зарастания стакана. Причем, как правило, сульфиды кальция образуются на оксидных подложках. Исходя из этого, фактически все оксидные и сульфидные включения в трубной стали, раскисленной алюминием и кальцием, можно

отнести к коррозионно-активным.

Модифицирование стали (включений Al_2O_3) кальцием является способом борьбы с зарастания стакана-дозатора, поскольку основной причиной затягивания погружного стакана-дозатора является отложение на его стенках включений Al_2O_3 [56].

В [57, 58] приводят рекомендации по содержанию алюминия и кальция в стали, которые выражаются в виде соотношения концентраций этих элементов в жидкой стали $[Ca]/[Al]$ или $[Al]/[Ca]$. Некоторые специалисты утверждают, что главным показателем разливаемости стали является соотношение концентраций кальция и кислорода (растворенного либо общего). Подбор оптимальных соотношений концентрации алюминия, кальция и кислорода для конкретных условий разливки определяет состав и морфологию формирующихся алюминатов кальция. По данным работ [57, 58], оптимальное соотношение $[Ca]/[Al]$ должно составлять 0.14 и даже менее; при производстве стали в ОАО «Волжский трубный завод» это значение находится в пределах 0.12-0.20.

Известно, что для перевода твердых алюминатов кальция в жидкие концентрация CaO в них должна составлять 40-60 % [59]. В процессе модифицирования CaO диффундирует в частицы Al_2O_3 , образуя на поверхности жидкий алюминат кальция. Основная проблема модифицирования стали заключается в оптимизации расхода кальцийсодержащего материала, который зависит от количества включений Al_2O_3 , концентрации кислорода в стали, температуры металла в моменты присадки кальция, от времени начала и окончания разливки, скорости разливки.

Десульфурация стали, которая по большей части проводится в ковше, осуществляется путем вдувания кальция, алюминия или фторидов кальция в расплав, либо путем их введения каким-либо иным способом. Для обоих процессов необходимы интенсивное перемешивание ванны, которое обеспечивается дополнительной продувкой инертным газом, а также повышение температуры жидкой стали.

Поскольку азот попадает в расплав при контакте последнего с воздухом, то необходимо избегать его вовлечения как во время продувки (включая комбинированную), так и при выпуске жидкой стали. Для удаления азота обработка плавки в ковше проводится под слоем защитного шлака. Азот также может удаляться под вакуумом с дополнительным перемешиванием аргоном.

Низкое содержание водорода достигается вакуумированием с интенсивным перемешиванием. Наряду с уменьшением содержания водорода и азота в расплаве процесс дегазации в ковше позволяет получить минимальное содержание серы.

Помимо дегазации, в вакууме проходят обезуглероживание, легирование, раскисление и удаление включений, необходимые для повышения степени чистоты стали.

При выплавке стали 20КТ на ОАО «Волжский трубный завод» лимитирующим звеном технологической линии дуговая сталеплавильная печь – установка ковш-печь – VD-вакууматор – машина непрерывного литья заготовок может являться процесс разливки в случае зарастания погружного стакана-дозатора. Это становится тем более опасным, если разливку проводят с предельной скоростью, допустимой для данной стали. Поэтому для модифицирования стали используют силикокальциевую проволоку СК30, которую вводят в расплав после вакуумирования и отдачи алюминия перед передачей ковша на МНЛЗ. В работе [60] показано, что модифицированные включения имеют оболочку из алюмината кальция независимо от расхода СК30, т.е. при модифицировании стали создаются условия для предупреждения зарастания погружных стаканов-дозаторов. Часть включений в середине почти полностью состоит из Al_2O_3 , часть – из алюмината кальция.

Применение современных технологий внепечной обработки стали приводит к образованию различных типов включений. Несовершенство технологий может приводить к повышению загрязненности металла неметаллическими включениями. В случае применения комплексного раскисления кальций содержащими присадками с целью предотвращения зарастания погружного стакана-дозатора в стали образуются и коррозионно-активные включения. Поэтому корректировка режимов при внепечной обработке стали с целью повышения чистоты металла по неметаллическим включениям разных типов является актуальной.

1.2. Коррозия трубопроводов

1.2.1 Природные коррозионные среды

На нефтяных и газовых месторождениях совместно с нефтью и газом залегает пластовая вода. Различные месторождения подразумевают многообразие типов подземных вод. Исследование пластовых вод является важной составляющей при прогнозировании условий нефтегазодобычи с точки зрения коррозионного воздействия на металлоконструкции. Для характеристики подземных вод нефтяных месторождений широкое распространение получила классификация В.А. Сулина и Пальмера [61]. Классификация Сулина основана на генетическом принципе, согласно которому формирование химического состава вод происходит в определенных условиях и

вследствие процессов взаимодействия вод с породами. Глубинные воды нефтяных и газовых месторождений, несмотря на возраст и состав слагающих их пород, принадлежат по своему химическому составу к следующим типам: хлоркальциевому, гидрокарбонатно-натриевому и в незначительной степени к хлормагниевому и сульфатно-натриевому [62].

Основными водами нефтяных и газовых месторождений являются воды хлоркальциевого типа – глубинные и гидрокарбонатно-натриевого – континентальные. Реже встречаются на континенте сульфатно-натриевый тип вод и в море хлормагниевый тип. По мере углубления в недра идет преобразование вод от гидрокарбонатной группы к сульфатным и хлоридным. На больших глубинах гидрокарбонатно-натриевый тип воды перестает существовать и появляется хлормагниевый тип вод – как промежуточная ступень преобразования вод в конечный глубинный хлоркальциевый тип. Иногда гидрокарбонатно-натриевый тип непосредственно переходит в хлоркальциевый тип.

Показателем содержания солей в пластовых водах является степень минерализации в г/л или г/100 мл раствора. Минерализация пластовых вод нефтегазовых месторождений меняется в широких пределах и определяется по шести главным ионам (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Также распространены карбонат-ион (CO_3^{2-}), иона калия (K^+) и железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Тип пластовых вод определяется соотношением ионов растворенных солей.

Все природные воды содержат растворенные газы, такие как кислород, азот, углекислый газ, сероводород, гелий и аргон. На нефтегазовых месторождениях в водах также присутствуют углеводородные газы – метан, этан, пропан. Рост минерализации способствует уменьшению растворимости в ней газов. Увеличение растворенных в воде солей до определенного предела увеличивает скорость коррозии, поскольку соли являются электролитами, повышающими электропроводность среды. При дальнейшем увеличении минерализации скорость коррозии снижается. Это связано с тем, что в минерализованной воде снижается растворимость углекислого газа (CO_2) и кислорода. А так же возрастает вязкость воды, что приводит к снижению диффузии кислорода к катодным участкам на поверхности трубы. При увеличении давления в трубе повышается растворимость CO_2 и ускоряется процесс гидролиза солей, что приводит к увеличению коррозии.

При разработке месторождений осуществляют гидрохимический контроль проб жидкостей со скважин, где со временем наблюдается изменение компонентного состава и минерализации воды. Причинами этого служит комплекс геолого-технических и

технологических факторов [63-65]. Гидрохимический контроль выкачиваемой из скважины жидкости также контролирует степень ее обводненности, поскольку, чем выше обводненность, тем выше агрессивное воздействие на металлоконструкции. В обводненной среде содержатся коррозионные опасные газы (углекислый газ, сероводород и кислород), бактерии и другие коррозионные агенты.

При бурении, капитальном ремонте и интенсификации скважин используют техногенные воды. Это технологические растворы и жидкости на водной основе с минерализацией более 40 г/л.

Пластовые воды нефтяных месторождений Западной Сибири и Коми относятся к хлор-кальциевому типу, содержат значительное количество сульфатредуцирующих бактерий и агрессивные растворенные газы (углекислый газ и сероводород), вызывающие коррозию металлического оборудования. В частности, пластовые воды Усть-Тегусского месторождения Тюменской области относятся к солоноватым водам с общей минерализацией порядка 23 г/л, $pH=6,42$, и численностью сульфатредуцирующих бактерий порядка 10^7 КОЕ/мл [66]. Транспортируемая среда Мамонтовского месторождения содержит небольшое количество воды (около 5 %). Но и такая среда имеет общую минерализацию 18.3 г/л, $pH=6.0$. Следует отметить высокое рабочее давление (около 12 атм) и температуру извлекаемой среды ($45\text{ }^{\circ}C$). Водонефтяная эмульсия (около 70 % воды) Усинского месторождения в республике Коми является более соленой, с общей минерализацией 57,3 г/л, $pH=7,1$ и высоким содержанием H_2S и CO_2 равным 65.1 и 82.9 мг/л соответственно [67].

В пределах основных водоносных комплексов Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения распределение солености подземных вод носит неоднозначный характер. Отмечено снижение минерализации пластовых законтурных вод с глубиной. При этом снижение минерализации сопровождается сменой типа вод с хлоридно-натриевого на гидрокарбонатно-натриевый. Пластовая вода сеноманской залежи относится к хлоридно-натриевому типу с минерализацией 15-22 г/л. При этом в солевом составе доминируют хлориды натрия и калия. В пределах неокомского комплекса (более глубокого) вариации общей минерализации пластовых вод носят более сложный характер. С глубиной скважины тип вод меняется на гидрокарбонатно-натриевый, их минерализация уменьшается от 14 до 3 г/л. [68].

Воды Урала имеют разнообразный ионный солевой состав. На Восточном Урале в основном гидрокарбонатные магниевые воды. Также распространены гидрокарбонатно-натриевые и хлор-кальциевые воды. Отличительной особенностью подземных вод этого региона является повышенное содержание углекислоты

(насыщенность вод углекислотой может достигать 80 и более %). Минерализация вод меняется в широком диапазоне от 2-4 до 14-16 г/л. [69].

Коррозионных исследований в регионах Крайнего Севера выполнено значительно меньше и является недостаточным. По данным [70] пластовые воды газового месторождения Медвежье относятся к слабоагрессивным и имеют низкую минерализацию при нейтральном pH (6.7-7.1). Содержание бикарбонатов и сульфатов невелико, карбонаты отсутствуют. Однако из-за присутствия в воде бикарбонат- и хлорид-ионов ее следует рассматривать как способную вызвать локальные виды коррозии и водородное охрупчивание, особенно в застойных зонах, например под отложениями твердых частиц.

В районах северных месторождений климат избыточно влажный, с суровой малоснежной зимой и резкими колебаниями температур в любое время года. Широко распространены засоленные мерзлые и охлажденные грунты, часто содержащие линзы незамерзающих отрицательно-температурных рассолов – криопегов. Присутствие солей существенно влияет на температуру замерзания (оттаивания) грунтов, их состояние, фазовый состав влаги и механические свойства. Засоленные грунты на месторождениях Крайнего Севера оказывают активное коррозионное воздействие на подземные трубопроводы, металлические и железобетонные конструкции.

На севере Западно-Сибирской равнины температура колеблется от -60 °С зимой и +38 °С летом. На территории месторождения Медвежье снег лежит почти 250 дней в году. Почвы представлены в основном многомерзлыми грунтами. Почвенный покров достигает 30 см, глубина промерзания – 5 м. Почвы песчаные, встречаются супеси, небольшое количество суглинков, торфяники и илистые отложения. Грунтовые воды, как правило, пресные [70].

Воды, выносимые скважинами Астраханского газоконденсатного месторождения, в большинстве случаев относятся к хлоркальциевому типу (более 55 %). Воды неопределенного типа составляют до 20 %, гидрокарбонатно-натриевого типа – до 15 %, сульфатно-натриевого и хлормagneиевого типов встречаются в единичных случаях. Основные гидрохимические показатели пластовых, подошвенных и подошвенно-конденсационных вод данного региона имеют существенные различия. Содержание основных компонентов в подошвенных водах значительно выше – до 10 раз, чем в конденсационных. Наибольшее различие наблюдается по содержанию ионов калия – в 100 и более раз: в подошвенных водах хлоркальциевого типа содержание K^+ составляет 470 мг/л, а в конденсационных – 3.1-4.6 мг/л [71].

Таким образом, в разных регионах России при добыче углеводородов сталкиваются с различными агрессивными коррозионными средами, вызывающими разный тип коррозионных разрушений. В европейской части и на юге страны основным сопутствующим агрессивным коррозионным компонентом добываемых газожидкостных смесей является сероводород. Регион Западной Сибири сталкивается с проблемой повышенного содержания CO_2 при добыче углеводородов.

При выборе металлопродукции и методов коррозионных испытаний для нее, помимо назначения, дополнительно нужно учитывать особенности эксплуатации. Например, важна стадия разработки месторождения, для которой характерны свои технологические параметры. Для каждой стадии характерно своё пластовое давление, обводнённость и способ добычи.

Для поддержания пластового давления применяют заводнение скважин или закачку газа (начиная со 2 стадии добычи). В качестве закачиваемой жидкости используют различные воды с разными добавками (щелочное заводнение, полимерное заводнение, применение эмульсий и пен и т.д.). Поддержка давления осуществляется дополнительными нагнетательными скважинами. Все трубы для этих целей подбираются опытным путем в зависимости от пластового давления, глубины скважины и условий эксплуатации.

Существующие методики прогнозирования типов коррозии, оценки скорости коррозии, в том числе локальной, не учитывают влияния гидродинамики газожидкостного потока на коррозионный процесс. Полученные с их помощью прогнозы отвечают действительности только в том случае, если металл находится в постоянном контакте с водной фазой, а скорость движения воды мала. Очевидно, что это условие не всегда выполняется для скважин и трубопроводов. Режим течения газожидкостной смеси существенно влияет на скорость коррозии [72-74].

При моделировании коррозионных процессов в лабораторных или стендовых условиях желательно учитывать характер газожидкостного потока, поскольку его изменения приводят к различным видам коррозионных повреждений. Действие абразивных составляющих газожидкостных смесей в зависимости от типа потока различно.

К сожалению, единая классификация нефтепромысловых сред по степени коррозионной активности отсутствует. Некоторые нефтегазовые компании на базе своих исследований, мониторинга и т.д. предлагают свою «условную» классификацию.

Более 15 лет назад «ВНИИСПТнефть» разработал руководящий документ, описывающий степень агрессивного воздействия среды на оборудование и

трубопроводы из углеродистой стали в зависимости от коррозионного проникновения [75]. В настоящее время он формально не действует, но вместе с тем остается единственным подробным документом, формализующим подходы к защите оборудования от коррозии. Документ предусматривает анализ данных для разработки комплекса мероприятий по защите от коррозии, а также классификацию сред на основе степени агрессивного воздействия и коррозионного проникновения [76].

Информация о составах пластовых вод в различных регионах является важной не только для прогнозирования условий нефтегазодобычи с точки зрения коррозионного воздействия на металлоконструкции, но и для моделирования коррозионного поведения трубных сталей в лабораторных условиях. Авторы [77] проводили термодинамические расчеты о коррозионной активности включений в различных пластовых водах в диапазоне температур 10-80 °С. Показано, что большая часть включений, как оксидных, сульфидных, так и включений сложного состава, проявляют коррозионную активность.

На основании данных о составах пластовых вод были подобраны модельные растворы для коррозионных испытаний NS1-NS4 в международных стандартах NACE и адаптированных российских стандартах ISO 15156 [78].

До 90-х гг. считалось, что в водных нейтральных средах коррозионная стойкость конструкционных углеродистых и низколегированных трубных сталей практически одинакова [79]. Однако опыт эксплуатации труб в вышеописанных средах показал актуальность исследований коррозионных процессов, протекающих в средах с pH близким к нейтральному [42, 43-45].

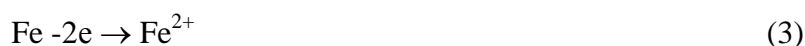
1.2.2 Коррозия трубопроводов

Физико-химическое взаимодействие металлических конструкций с коррозионными средами охватывает достаточно широкий круг явлений, что приводит к разнообразию коррозионных процессов и коррозионных разрушений.

Преимущественно коррозионные процессы, с которыми сталкиваются в нефтегазовой отрасли, протекают по электрохимическому механизму. Рассмотрим его более детально.

Процесс коррозии металла протекает, как правило, по электрохимическому механизму, согласно которому на поверхности металла протекают одновременно два процесса: анодный и катодный. Электроны, освобождающиеся на анодных участках в результате окисления металла, переходят из металла в раствор, перетекают к катодным

участкам, где они расходятся на процессы восстановления. Анодная реакция растворения железа в большинстве случаев выглядит следующим образом:



Примеры катодных реакций в зависимости от водородного показателя pH:

- в кислой среде (водородная деполяризация):



или



- в нейтральной или щелочной среде (кислородная деполяризация):



На протекание коррозионных процессов влияет ряд факторов, в частности величина pH раствора и концентрация растворенного кислорода.

Исследования [80] показали незначительное влияние pH на скорость коррозии при кислородной деполяризации, поскольку все определяется растворимостью и скоростью диффузии кислорода. С другой стороны, от значений pH зависит характер распространения коррозии [80, 81]: при pH более 7.4 равномерная коррозия переходит в язвенную.

Содержание растворенного кислорода в среде электролита оказывает существенное влияние на интенсивность коррозии. При увеличении содержания растворенного кислорода скорость коррозии увеличивается, причем в кислой среде (pH < 4.3) более интенсивно, чем в щелочной (pH > 4.3). Если в воде отсутствует растворенный кислород, то коррозионные процессы протекают только в кислой среде, и практически отсутствуют в нейтральной и щелочной.

Растворенный кислород инициирует коррозию при очень низких концентрациях (менее 1.0 мг/л). Кислород не содержится в продуктивных пластах, и его присутствие в коррозионной среде всегда имеет техногенное происхождение. Проникновение кислорода в среду происходит в результате нарушения герметичности насосов, запорной и регулирующей арматуры и др. Другой источник кислорода – вода из природных источников, используемая для заводнения пластов и содержащая до 7 мг/л растворенного кислорода.

Кислород, являясь сильным окислителем, удаляет ионы железа с анодных зон металла, окисляя их и переводя в объем электролита. Окисление двухвалентного железа в трехвалентное в присутствии кислорода может происходить достаточно быстро, в результате чего на металле образуется слой гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

способный замедлять коррозию. При углекислотной коррозии стали, особенно в присутствии водорастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии, кислород даже при низких (менее 0.05 мг/л) концентрациях вызывает питтинговую и язвенную коррозию.

Углекислотная коррозия. Углекислый газ (CO_2) является сопутствующим газом при добыче нефти и газа. Углекислотная коррозия развивается по электрохимическому механизму при наличии пластовых вод. CO_2 растворяясь в водной фазе, придает электролиту кислую реакцию.

Углекислый газ в водном растворе может находиться в следующих формах [73]: растворенной ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$); в виде недиссоциированных молекул угольной кислоты (H_2CO_3); бикарбонат-ионов (HCO_3^-); карбонат-ионов (CO_3^{2-}). Соотношение между этими четырьмя формами зависит от водородного показателя рН. Также на скорость углекислотной коррозии влияют температура, содержание ионов кальция, хлора и растворенного сероводорода, парциальное давление CO_2 , а также структура и скорость потока газожидкостной смеси и состав нефти. При этом важно рассматривать все факторы в комплексе, с учетом их взаимного влияния.

Например, при увеличении температуры скорость углекислотной коррозии увеличивается. Но при высоком содержании ионов кальция в пластовой воде с увеличением температуры наблюдается снижение скорости коррозии. Это связано с интенсивным осаждением карбонатов на поверхности металла в условиях высоких температур. По данным работы [82], двуокись углерода вызывает общую кислотную коррозию оборудования из углеродистой стали при температурах до 60 °С и питтинговую коррозию при более высоких температурах.

Скорость движения и структура газожидкостной смеси существенно влияет на скорость углекислотной коррозии. При высоких скоростях потока происходит вынос продуктов коррозии или защитных пленок солей, поверхность труб очищается и скорость коррозии возрастает.

Углекислотная коррозия характерна для большинства месторождений России. К ним относятся, прежде всего, нефтяные и газовые месторождения Западной Сибири. Здесь H_2S в продукции скважин практически отсутствует, а концентрация CO_2 в нефти и попутном газе составляет в среднем 0.7-1.6 % (в отдельных случаях 4-6 %). Подземные воды месторождений относятся к хлоридно-кальциевому, реже к гидрокарбонатно-натриевому типу (по классификации В.А. Сулина) и характеризуются низким содержанием сульфатов. Общая минерализация 15-30 г/л.

Углекислотной коррозии больше подвержено подземное оборудование, чем наземные трубопроводы. Это связано с более высоким парциальным давлением углекислого газа. Основным видом коррозионных повреждений является локальная коррозия внутренней поверхности насосно-компрессорных труб и коррозия внешней поверхности установок электроцентробежных насосов. Данный тип коррозии характерен для глубоких скважин (400-600 м) в смесях с любой обводненностью.

В работе [83] рассмотрены механизмы образования язв при углекислотной коррозии, отмечена существенная роль при этом осадков солей железа и кальция на внутренней поверхности трубопроводов.

Водородное растрескивание ВР (hydrogen-induced cracking; НИС) – плоское растрескивание углеродистых и низколегированных сталей, вызванное диффузией атомарного водорода с образованием молекулярного водорода в ловушках [84]. ВР возникает без приложения внешнего напряжения. Ловушками растворенного водорода служат неметаллические включения (преимущественно сульфиды марганца и крупные карбонитриды) и/или ликвационные полосы в мартенсите или бейните.

Растворенный водород, достигнув вытянутых включений MnS (катализаторах молибдена), превращается в молекулярный водород и его давление отслаивает включения. Слияние полостей близко под поверхностью дает блистеры, часто вытянутые вдоль направления прокатки. На строчках сульфидов, лежащих глубоко, расслои вдоль поверхности листа сливаются в ступенчатые трещины – по строчкам феррит-перлит или строчкам MnS в полосе ликвации. Расслой транскристаллитный – с вязким срезом перемычек между строчками. Но в полосах ликвации фосфора растрескивание протекает легче, и в стали с 0.2 % С даже при 0.001-0.013 % Р в изломах могут присутствовать зернограницные сегрегации фосфора. При эксплуатации в «кислом» газе при температурах до -60 °С содержание фосфора нормируется <0.005 %.

Уменьшение содержания серы в стали, обработка стали кальцием, оптимизация содержания марганца для сталей контролируемой прокатки, а также закалка с последующим отжигом повышают стойкость трубных сталей против водородного растрескивания [85].

В большинстве случаев водородное растрескивание протекает при эксплуатации труб в средах, содержащих сероводород.

Сероводородная коррозия. В сырой нефти и природном газе есть сероводород, а также сернистые соединения, из которых он образуется (в результате

жизнедеятельности бактерий). В сибирской и оренбургской сернистой нефти $\geq 5\%$ H_2S , в оренбургском газе 1.4-1.7 % H_2S , в «кислом» астраханском газе до 25 % H_2S [86].

Сероводород хорошо растворяется в нефти и в дальнейшем взаимодействует с железом, образуя сульфиды железа, выпадающие в осадок. Например:



Продуктом сероводородной коррозии являются сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_y . Сульфиды железа, откладываясь на поверхности металла в виде гигроскопичного осадка черного цвета, образуют с металлом гальваническую пару, в которой они играют роль катода. Разность потенциалов в этой гальванической паре достигает 0.2-0.4 В. Таким образом, под слоем сульфидов коррозия протекает на порядок быстрее, чем на оголенном металле рядом.

Основной опасностью коррозионных сред, содержащих сероводород, является не увеличение скорости коррозии труб и оборудования, а усиление наводороживания металла, приводящее к его охрупчиванию (водородному растрескиванию и сульфидному растрескиванию под напряжением). Риск сульфидного растрескивания под напряжением стали в газе есть при $P_{H_2S} > 0.35$ кПа. Для высокопрочных сталей порог $P_{H_2S} > 0.1$ кПа. При $P_{H_2S} > 0.4$ кПа идет сильная коррозия и насыщение водородом [86].

Сероводород в среде также может образоваться в результате деятельности сульфат-восстанавливающих бактерий.

Одним из методов борьбы с коррозионным разрушением конструкционных материалов в среде, содержащей сероводород и/или сульфат-восстанавливающие бактерии, является использование ингибиторов, замедляющих эти процессы [87].

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) – стресс-коррозия – хрупкое разрушение металла при одновременном воздействии коррозионной среды и механических статических растягивающих напряжений (внутренних остаточных или приложенных извне), протекающее с образованием и дальнейшим ростом трещин.

КРН в большинстве случаев подвержены трубы большого диаметра, т.е. магистральные газопроводы. КРН имеет место только на внешней поверхности трубы и преимущественно на нижней образующей трубы под отслоившимся изоляционным покрытием. Трещины распространяются вглубь металла "строго" перпендикулярно к поверхности стенки трубы.

Несмотря на интенсивные исследования, проводимые более 30 лет, единого мнения о причинах и механизмах коррозионного растрескивания не сформировалось.

В обзоре [88] проведен анализ современных взглядов на процессы КРН низколегированных сталей в водных растворах электролитов и обобщены представления о механизме этого явления в условиях эксплуатации трубопроводов. По мнению авторов КРН обусловлено совместным действием статического или циклического растягивающего напряжения, среды и металлургических факторов. При КРН сталей возникают и распространяются тонкие трещины с большим аспектным отношением (отношением длины трещины к ее раскрытию). Растрескивание может быть межкристаллитным, смешанным и транскристаллитным, но в любом случае характеризуется малыми остаточными деформациями, т.е. с макроскопической точки зрения является хрупким.

По результатам исследований [89] механизм КРН включает две основные стадии процесса коррозионного растрескивания: период локализованной электрохимической коррозии и последующий период развития трещин.

Возможность и характер проявления того или иного механизма КРН при эксплуатации магистральных газопроводов зависит от множества факторов. В зависимости от состава коррозионной среды выделяют два основных типа КРН трубных сталей: растрескивание при высоком рН и растрескивание при низком или близком к нейтральному рН [88].

Растрескивание при высоком рН считается классическим и изучено наиболее подробно. Этот вид КРН с очень узкими трещинами, преимущественно межкристаллитными. Причем внешняя поверхность трубы может быть практически без следов коррозии. Такой вид растрескивания характерен для многих стран: США, Ирака, Пакистана и Саудовской Аравии [90].

Растрескивание при низком или близком к нейтральному рН обнаружено гораздо позже. Разрушение трубопроводов происходит в среде с рН ~ 5.5-7.5 в области потенциалов активного растворения металла. Единой концепции о разрушении этого типа пока не создано. Полагают, что процесс роста трещин включает и реакцию растворения металла и реакцию внедрения водорода в металл. Этот вид растрескивания характеризуется, как правило, широкими трещинами. Боковая поверхность трещин и внешняя поверхность трубы сильно растравлены. Трещины преимущественно транскристаллитные. Данный вид разрушения характерен для Канады и России.

Независимо от типа КРН одиночные трещины наблюдаются редко. Как правило, образуются колонии трещин различной глубины, ориентированные вдоль оси трубы. Причем при классическом типе КРН трещины в колонии имеют очень высокую

плотность, а в случае КРН при рН близком к нейтральному, расстояния между трещинами сравнительно велики.

Кинетику растрескивания контролирует доступ кислорода и воды. Им нужно преодолеть толщину грунта, продуктов коррозии под отслоившейся изоляцией чтобы достичь вершины трещины, неметаллического включения или механического дефекта поверхности (например, царапины). Трещины чаще возникают в нижнем полукруге трубы (4-8 часов) – на более «мокрой» части, с худшим доступом воздуха [86].

Влияние нестабильности температурного режима при эксплуатации магистрального трубопровода на КРН рассмотрено в [91]. Изменение температуры стенки трубы является причиной изменения направления движения почвенной влаги и, следовательно, к нестабильности системы «труба-грунт». Скорость коррозии при нестабильном температурном режиме составляет 0.05-0.07 мм/год. В данных эксплуатационных условиях также зафиксировано КРН. В результате стабилизации температурного режима удалось снизить скорость коррозии до 0.01 мм/год и понизить аварийность газопровода.

В обзоре [92] дан анализ причин возникновения очагов и особенностей кинетики развития КРН газопроводов, а также систематизированы данные по влиянию условий их эксплуатации на зарождение и развитие КРН.

Авторами [93] изучены начальные стадии развития локальной коррозии трубной стали в растворе NS4, имитирующий электролит под отслоившимся изоляционным покрытием подземных трубопроводов. Определены плотность, средний радиус и размеры локальных коррозионных дефектов. Показано, что рост дефектов происходит преимущественно в глубину: >100 мкм через несколько часов испытаний и ~600 мкм через 33 суток испытаний.

В работе [94] измерены скорости роста трещины при циклических испытаниях трубной стали X70 в смеси раствора NS4, имитирующего электролит под отслоившимся изоляционным покрытием подземных трубопроводов, и боратного буферного раствора с рН=7,0. Показано, что отсутствие бикарбонат-ионов или увеличение их концентрации в данной коррозионной среде не влияют на рост трещин. Близкие значения скорости роста трещины в растворе NS4 и на воздухе свидетельствуют о том, что данная коррозионная среда является малоагрессивной по отношению к КРН трубных сталей. Следовательно, при проведении ускоренных испытаний трубных сталей на циклическую трещиностойкость в раствор NS4 необходимо вводить активаторы анодного растворения и наводороживания стали.

Показаны ограничения применения суперпозиционной модели для описания кинетики роста коррозионной трещины при циклических испытаниях трубной стали X70.

Авторы [95] продолжили исследования и показали влияние различных добавок на рост трещин в стали X70 в водной среде с pH близким к нейтральному. А именно добавление сульфид-, фосфат-ионов в электролит способствовали росту трещин из-за ускорения анодного процесса растворения металла. Напротив, добавление нитрат-анионов и катионов кальция не изменяют скорости роста трещины в трубной стали.

Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением – хрупкое разрушение металла при одновременном воздействии сульфид-содержащей коррозионной среды и растягивающих напряжений. Причем растягивающие напряжения могут быть значительно ниже предела текучести металла.

Одновременно с сульфидным растрескиванием может происходить водородное растрескивание, питтинговая коррозия, образование пор и другие процессы.

Сульфидное растрескивание под напряжением наблюдается в средах с высоким парциальным давлением сероводорода (P_{H_2S}). Оно характерно для более прочных сталей.

Буровые и обсадные трубы, арматура скважин, насосные штанги, резервуары для нефти становятся хрупкими и растрескиваются поперек оси рабочих или остаточных напряжений при $P_{H_2S} = 1$ кПа. Требованиям к металлу труб, эксплуатируемому в средах, содержащих сероводород, является чистота по вредным примесям ($S < 0.002$ %, $P < 0.005$ %) и по сульфидным включениям. Они должны быть равноосные 1 балла.

Для локальной коррозии характерно поражение отдельных малых участков поверхности металлических конструкций, скорость растворения металла в которых существенно превышает скорость растворения основной доли поверхности.

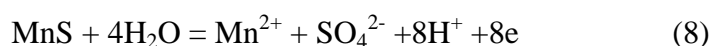
При протекании питтинговой коррозии характерны следующие особенности [96]:

- питтинг образуется на поверхности металлов, находящихся в пассивном состоянии;
- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, неметаллические включения, поры). Особенно уязвимы для питтинга резьбы, ребра, риски и другие границы;
- в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии и пассиваторы металла.

Активаторами питтинговой коррозии в водных средах являются ионы Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SO_4^{2-} , которые присутствуют в подавляющем большинстве природных и

техногенных сред, в которых эксплуатируются трубы. В зависимости от конкретных условий (температуры среды, концентрация иона-активатора, металла) относительная эффективность ионов может меняться.

Основной причиной возникновения питтингов является дефектность или неоднородность поверхности металла. Наиболее опасными являются сульфидные и окисульфидные неметаллические включения. Затруднение репассивации и увеличение скорости растворения металла в очаге локальной коррозии связано с накоплением в нем и в его окрестностях сероводорода, который образуется при растворении сульфидного включения (главным образом MnS) по полуреакциям:



При растворении сульфидных включений раствор в питтинге подкисляется ($\text{pH} < 3.5$).

Исследования влияния сульфидов на коррозию сталей ведутся очень давно. В [97] установлены причины ускорения коррозии из-за присутствия сульфидных включений и подробно описаны механизмы растворения по реакциям 8-10. Так же показано, что на гладкой поверхности металла коррозия в кислых, нейтральных и щелочных водных средах начинает развиваться около сульфидных и окисульфидных включений, редко около оксидных включений и никогда на силикатных включениях. На шероховатой, грубо обработанной поверхности, при сильных повреждениях защитной окисной пленки влияние включений незначительно. Отмечено, что количество кислорода в водной среде и его доступ к поверхности металла прямым образом влияет на развитие коррозионных процессов, особенно в присутствии активаторов коррозии, главным образом ионов хлора.

Основной опасностью питтингов является то, что при общих малых потерях массы, металл подвергается глубоким местным поражениям, которые в короткий срок могут привести к сквозным дефектам [98]. Во многих случаях слияние многочисленных питтингов приводит к образованию язв на поверхности металла. Считается, что питтинговая коррозия протекает на запассивированной поверхности металла, при наличии в растворе агрессивных агентов, способных нарушать сплошность пассивной пленки, например, ионов хлора. Основной причиной питтинговой и язвенной коррозии рассматриваемого оборудования является нарушение защитного слоя (осадка продуктов коррозии), образовавшегося в присутствии сероводорода или углекислого газа.

1.3 Методы оценки коррозионной стойкости трубных сталей

Подбор материалов, а также оценку их коррозионной стойкости необходимо проводить с учетом эксплуатационной среды. Один и тот же материал в различных средах и условиях будет вести себя по-разному. Поэтому в зависимости от условий эксплуатации на коррозионное поведение могут оказывать влияние различные факторы – состав, чистота металла, его структура, качество сварного шва и т.д. Таким образом, учитывая перечисленные выше факторы, необходимо подбирать методики испытаний.

1.3.1 Оценка равномерной коррозии

Метод измерения потери массы образца в различных коррозионных средах (гравиметрические испытания) является одним из самых распространенных. Он позволяет получить количественную оценку скорости коррозии и спрогнозировать сроки эксплуатации. Преимуществами метода гравиметрии являются универсальность, т.к. метод можно использовать для любых коррозионных сред, простота, достаточно высокая достоверность результатов, отсутствие сложного и дорогостоящего оборудования, возможность получения данных о локальной коррозии.

Недостатками гравиметрического метода являются получение интегральной информации за весь период испытаний, т.е. невозможность получения информации в процессе испытаний и длительность испытаний.

Гравиметрические испытания проводят в полевых, натуральных и лабораторных условиях. В первом случае образцы устанавливаются в интересующие узлы эксплуатирующегося оборудования, а во втором – испытывают опытные образцы конструкций.

Российским стандартизованным методом определения показателей коррозии и коррозионной стойкости является ГОСТ 9.908-85 [99]. Данный стандарт устанавливает основные показатели коррозии и коррозионной стойкости (химического сопротивления) металлов при сплошной, питтинговой, межкристаллитной, расслаивающейся коррозии, коррозии пятнами, коррозионном растрескивании, коррозионной усталости и методы их определения.

Также оценку общей коррозии различных марок сталей и чугунов проводят по методике, разработанной ЗАО «НИПЦ НефтеГазСервис» [100]. Метод заключается в определении потери массы образца металла за время их пребывания в модельном растворе, имитирующем различную агрессивную коррозионную среду, с единицы

поверхности металла. В качестве коррозионной среды используют следующие модельные растворы:

1. Модельная среда, содержащая CO_2 : 17 г/л NaCl , 2 г/л CaCl_2 и 0.2 г/л MgCl_2 . Раствор продувается CO_2 до полного насыщения при давлении 1 атм. Температура испытаний 20 °С.
2. Модельная среда, содержащая H_2S : 5% NaCl , 400-500 мг/л H_2S . Температура испытаний 20 °С.

Продолжительность испытаний выбирается исходя из ожидаемых значений скорости коррозии.

В ряде случаев для качественной и количественной оценки коррозионной стойкости металлов используют десятибалльную шкалу по ГОСТ 13819-68 (табл. 4).

Таблица 4 – Десятибалльная шкала коррозионной стойкости по ГОСТ 13819-68

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0.001	1
Весьма стойкие	0.001-0.005	2
	0.005-0.010	3
Стойкие	0.01-0.05	4
	0.05-0.10	5
Пониженностойкие	0.1-0.5	6
	0.5-1.0	7
Малостойкие	1.0-5.0	8
	5.0-10.0	9
Нестойкие	Свыше 10	10

1.3.2 Испытания на растрескивание, инициированное водородом

Единственным стандартом, позволяющим оценивать агрессивное воздействие проникающего в металл водорода, является международный стандарт NACE TM0284-2003 [101].

Методика испытания предусматривает погружение трех одинаковых образцов без напряжения в одном из двух испытательных растворов, насыщенных сероводородом (H_2S) при температуре окружающей среды:

Раствор А – 5.0 % масс. NaCl , 0.5 % масс. CH_3COOH в дистиллированной или деаэрированной воде;

Раствор В – раствор искусственной морской воды (3.0 % масс. NaCl).

Измерения pH проводят дважды: начальный – сразу после насыщения сероводородом, конечный – в конце испытаний. Для раствора А значения pH должны

быть: начальный <3.3; конечный <4.0. Для раствора В начальный и конечный рН должен находиться в пределах 4.8-5.7.

Продолжительность испытаний составляет 96 ч.

Сопротивление водородному растрескиванию оценивается по величине показателей, характеризующих растрескивание инициируемое водородом: по длине, ширине и площади трещин.

Условия испытания не рассчитаны на моделирование каких-либо конкретных условий эксплуатации трубопроводов. Испытание предназначено только для оценки устойчивости к НИС.

1.3.3 Испытания в коррозионной среде под действием напряжений

Международный стандарт NACE TM 0177-2005 [102] описывает испытание металлов, подверженных растяжению в водной среде с низким рН.

Данный стандарт предусматривает испытание металлов на сопротивление растрескиванию под комбинированным воздействием напряжения при растяжении и коррозии в одной среде с содержанием сероводорода. Испытания проводятся при комнатной температуре для оценки склонности к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением и при повышенных температурах – к коррозионному растрескиванию под напряжением.

В данном стандарте рассматриваются 4 метода: А – испытание при растяжении; В – испытание изогнутой балки; С – испытание С-кольца; D – испытание двойной консольной балки.

В качестве коррозионно-активной среды используют два раствора.

Раствор А – 5.0 % масс. NaCl, 0.5 % масс. CH₃COOH, дистиллированная или деаэрированная вода, насыщенная H₂S. Начальный рН 2.6-2.8; конечный <4.0. Раствор А используется если нет необходимости в свойствах раствора В.

Раствор В – кислый буферный раствор, содержащий 5.0 % масс. NaCl, 0.4 % масс. CH₃COONa, 0.23 % масс. CH₃COOH, дистиллированная или деаэрированная вода, насыщенная H₂S. Начальный рН 3.4-3.6; конечный <4.0.

Температура испытания 24+/-3 °С, за исключением испытаний при повышенной температуре. Окончанием испытаний считается повреждение образца, либо истечение срока испытания (720 ч).

Недостатками метода являются длительность испытаний, качественный результат (повреждение/без повреждения).

1.3.4 Электроаналитические методы

Электроаналитические методы исследования используются для конкретных задач материаловедения, химии, физики и других областей. Данные методы разделяются на несколько направлений, например: циклическая вольтамперометрия, импульсные методы вольтамперометрии, хронокулонометрия, импедансная спектроскопия импеданса, электрохимия твердых частиц и материалов. Теоретические основы и примеры практического применения электроаналитических методов изложены в [103].

При изучении коррозионных процессов широко используют графическую зависимость плотности тока от потенциала – поляризационную (вольтамперную) кривую. Метод снятия поляризационных кривых используется при изучении кинетики электродных процессов и оценке скорости коррозии металлов и сплавов, а также при исследовании процессов пассивации. Определяются оптимальные параметры электрохимической защиты, изучаются механизмы защитного действия ингибиторов и другие коррозионно-электрохимические явления.

В основном, ускоренные испытания методом вольтамперометрии проводят для определения склонности коррозионностойких сталей к питтингообразованию по ГОСТ 9.912-89 [104].

Как правило, при электрохимических измерениях можно пренебречь сопротивлением металлических электродов (удельное сопротивление составляет 10^{-8} - 10^{-5} Ом·м), однако сопротивление раствора может быть достаточно велико (10^{-2} - 10^4 Ом·м) [105]. При вольтамперных измерениях, где в качестве рабочего электрода используется сталь, образуется значительное количество продуктов коррозии, что повышает общее сопротивление системы. В связи с этим возникает необходимость в измерении омического сопротивления раствора [106]. Для этого используют метод спектроскопии импеданса [107].

Авторы [108] сопоставили результаты измерений поляризационного сопротивления железа в кислом сульфатном растворе с добавками ингибитора коррозии, полученные импульсным и переменноточковым (традиционным) методами спектроскопии импеданса. Анализ результатов проводили с применением различных электрических схем. Показали возможность применения метода импульсной спектроскопии импеданса для расчета скорости коррозии и для оценки эффективности действия ингибиторов коррозии.

В работе [109] методом спектроскопии импеданса показаны различия в коррозионном поведении стали 09ГСФ с разным содержанием водорода. Предложена эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая полученные при измерениях спектры, найдена корреляция между склонностью стали к водородному растрескиванию и параметрами импеданса. Показана возможность использования метода спектроскопии импеданса для оценки склонности стали к водородному растрескиванию.

Авторы [110] исследовали кинетические характеристики элементарных стадий трех параллельных процессов растворения металла методом спектроскопии импеданса в кислых и слабокислых электролитах. По результатам измерений рассчитаны константы скорости и коэффициенты стадий процесса растворения железа. На основании этих данных определен вклад каждой параллельной реакции в суммарный процесс перехода железа в электролит в зависимости от потенциала электрода. На основании сравнения констант скоростей элементарных стадий анодного процесса во всех электролитах предложена модель активного растворения железа.

Широкое распространение оценки коррозионного поведения низколегированных сталей методом вольтамперометрии получили в исследованиях влияния ингибиторов [111-114].

Метод вольтамперометрии широко используется для исследования влияния неметаллических включений, микроструктуры на коррозионное поведение трубных сталей [115-118].

Известные методы анализа результатов поляризационных измерений (графические, аналитические и др.) по диапазону поляризации электрода, необходимому для их применения, можно разделить на три группы: методы экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал ($E_{корр}$) [119], методы измерения поляризационного сопротивления и смежные методы. Наибольшее распространение в практике электрохимических измерений получили две первые группы методов.

Измерение электродных потенциалов во времени дают сведения о характере коррозионного процесса и поведении металла в реальных условиях. Данные сведения полезны для оценки способности металлов восстанавливать пассивные пленки на свежесформированной поверхности. Этот метод измерений используется при оценке защитных свойств ингибиторов, которые в случае их высокой эффективности смещают потенциал в положительном направлении.

Важным, с практической точки зрения, приложением метода вольтамперометрии является оценка скорости коррозии. Сущность метода заключается в экстраполяции поляризационных кривых, а точнее, их линейных участков, отвечающих уравнению Тафеля, к потенциалу коррозии (рис. 3). Экстраполяция линейных участков дает значение плотности тока и, следовательно, значение скорости коррозии.

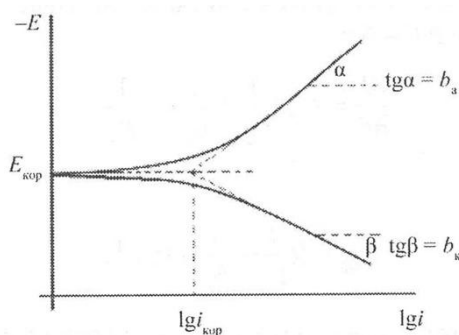


Рис. 3. Вольтамперограммы для определения скорости коррозии методом экстраполяции Тафеля: b_a и b_k – тафелевские наклоны анодного и катодного процессов соответственно.

Недостатком метода является сильная поляризация исследуемого электрода, которая может вызвать изменения его поверхности за счет осаждения продуктов коррозии, восстановления поверхностных пленок, изменения состава электролита как в приэлектродном слое, так и в объеме рабочего раствора и шероховатостях поверхности [120, 121]. Однако метод экстраполяции Тафеля с целью определения скоростей коррозии используется достаточно широко [122]. Влияние присутствия мартенситной фазы [123] и бейнитной микроструктуры [124] на токи коррозии оценены методом экстраполяции Тафеля в трубных сталях API 5L X80.

Результаты электрохимических исследований скорости коррозии стали можно соотнести с результатами гравиметрических измерений при помощи соотношения (для стали плотностью 7.8 г/см^3): плотность тока коррозии $i_{кор}$ (А/м^2) ~ 1.17 скорости коррозии (мм/год) \sim гравиметрическому показателю коррозии ($\text{г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$).

Таким образом, электрохимический метод является экспрессным и позволяет провести качественную и количественную оценку коррозионного поведения металла.

1.4 Выводы по аналитическому обзору литературы и постановка задачи

1. Современные требования к металлургическому качеству трубных сталей четвертого поколения, в том числе нефтепромысловым, предусматривают узкие интервалы

содержания элементов в металле (в %: C \pm 0.01; Si \pm 0.05; Mn \pm 0.07; Cu, Cr, Ni, Mo \pm 0.03; Nb \pm 0.005; V \pm 0.007) высокую чистоту по вредным примесям и газам (в %: S $<$ 0.002; P $<$ 0.01; N $<$ 0.006; H $<$ 0.0002), чистоту по неметаллическим включениям в том числе по коррозионно-активным для получения требуемых механических и эксплуатационных свойств при изготовлении трубной заготовки и готовой трубы с применением термомеханической прокатки с ускоренным охлаждением для получения мелкодисперсной структуры.

2. Повышение требований к трубному металлу привело к освоению и внедрению новых технологий внепечной обработки, в частности использование десульфурации, комплексного раскисления, модифицирование неметаллических включений.

3. Показано, что переход на современные технологии внепечной обработки трубных сталей привел к образованию мелких (порядка 5 мкм) включений сложного состава, влияющих на коррозионное поведение металла. Таким образом, в условиях промышленного производства необходима корректировка текущих технологий внепечной обработки для соответствия требованиям, в том числе по загрязненности включениями.

4. Установлено, что важным параметром, определяющим эксплуатационные характеристики, является загрязненность металла труб различными типами неметаллических включений, которая оценивается преимущественно методами металлографии. Учитывая трудоемкость, длительность и высокую относительную ошибку определения загрязненности включениями металлографических методов актуальным является разработка новых экспрессных методик оценки чистоты металла по неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным.

5. Показано, что металлургическими факторами, влияющими на коррозию, применительно к трубным сталям являются химический состав, структура металла, количество и тип неметаллических включений. Основными внешними факторами, влияющими на коррозионное поведение металла в электролитах, являются природа, состав, концентрация, концентрация кислорода, рН электролита, характер движения раствора.

6. Показано, что существующие методы коррозионных испытаний не позволяют оценить конкретный параметр металлургического качества металла, влияющий на его коррозионную стойкость. Поэтому актуальным является разработка методик для оценки влияния каждого параметра на коррозионное поведение металла.

7. Проблема влияния оксидных и сульфидных неметаллических включений и микроструктуры на коррозионное поведение трубных сталей, используемых для

нефтепромысловых труб, в хлоридсодержащих водных растворах изучена не полностью.

Глава 2 Оценка чистоты трубных сталей по неметаллическим включениям

Эволюция трубных сталей позволяет разделить металл на несколько поколений. В настоящий момент в трубопроводной системе страны эксплуатируются стали всех четырех поколений. Трубы каждого поколения отличаются технологией производства и прокатки, химическим составом, чистотой по вредным примесям и неметаллическим включениям, структурой и механическими свойствами.

Для трубных сталей первого поколения характерен небольшой набор элементов химического состава с широкими допустимыми пределами концентраций. Класс прочности данных сталей К34-К50 был достигнут за счет высокого содержания углерода и марганца. Данные стали были выплавлены в мартеновских печах с последующей горячей прокаткой.

При производстве сталей второго поколения стали применять микролегирование, снижать содержание углерода и контролировать содержание серы, менять режимы термообработки. Отличительной микроструктурной особенностью данных сталей являлась перлитная полосчатость и крупный размер зерен.

Повышение требований к прочностным характеристикам привело к возникновению новой категории металла – трубных сталей третьего поколения. Металл стали выплавлять в кислородных конверторах, внедрять внепечную обработку и разливать на машинах непрерывного литья. Началось использование карбонитридного упрочнения за счет добавок ниобия, ванадия и титана, повышать требования к чистоте по вредным примесям, в частности, снижать содержание серы до тысячных долей процентов и контролировать форму сульфидных включений. С целью предотвращения зарастания стаканов в машинах непрерывного литья, было внедрено модифицирование включений кальцийсодержащими присадками. В результате модифицирования в металле образуются включения сложного состава, содержащие кальций и магний. Снижение содержания углерода, использование контролируемой прокатки и соблюдение ряда других условий привело к созданию трубных сталей класса прочности К60, имеющих мелкодисперсную феррито-перлитную структуру.

В настоящее время производят стали четвертого поколения. Это низколегированные стали высокой чистоты по вредным примесям и неметаллическим включениям, выплавленные по современным технологиям. Трубы из сталей четвертого поколения производятся с использованием термомеханической прокатки для получения классов прочности К60 и выше. К трубному металлу предъявляются

жесткие требования по химическому составу и чистоте по вредным примесям и неметаллическим включениям.

Изменение технологий производства трубных сталей, в частности технологий внепечной обработки, привело к изменению состава неметаллических включений и их содержания в металле. Поскольку одним из неперенных требований к металлу труб является повешение чистоты по включениям, актуальным является развитие методов их контроля. В настоящее время на заводах для оценки загрязненности металла по НВ преимущественно используются методы металлографии. Это метод сравнения с эталонными шкалами по ГОСТ 1778-70, металлографический метод с использованием систем автоматического анализа изображений (EN, ASTM), и методика контроля количества КАНВ, разработанная ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина. Использование последней методики связано с повышением требований к коррозионной стойкости труб.

В настоящей работе была разработана альтернативная экспресс-методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе КАНВ, с применением метода фракционного газового анализа.

2.1 Метод фракционного газового анализа

Фракционный газовый анализ проводили на анализаторе азота и кислорода LECO TC-600. Принцип действия анализатора основан на методе восстановительного плавления образца в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа. Содержание кислорода определяли по количеству образовавшегося диоксида углерода методом инфракрасного поглощения. Выделившийся азот определяли детектором теплопроводности анализатора.

Для ФГА использовали образцы в виде параллелепипедов (около 4×4×12 мм) весом 1,2-1,7 г.

При проведении фракционного газового анализа калибровка ИК и ТС ячеек осуществлялась по стандартным образцам, содержание кислорода в которых составляло: 8.0 ± 2.0 ppm (ZRM 099-1, BAM), 9.0 ± 2.0 ppm (501-643 LECO), 16.0 ± 4.0 ppm (501-643 LECO); азота: 78.0 ± 5.0 ppm (ZRM 099-1, BAM), 41.0 ± 4.0 ppm (501-643 LECO).

Использовали двойные графитовые тигли фирмы LECO: внешний тигель – нагреватель марки 775-433 (USA) и внутренний тигель марки 775-431 (USA). Температурную калибровку нагревателей осуществляли с использованием пирометра

Imras IS5 (Германия). Анализ проводили со скоростью нагрева ≈ 2 К/сек, по 2-3 параллельным образцам.

Принцип метода фракционного газового анализа (ФГА) основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. ФГА представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелия) при заданной скорости нагрева образца. Процесс анализа начинается с момента сброса образца в предварительно дегазированный и нагретый до заданной температуры графитовый тигель анализатора. При нагреве до температуры плавления из образца может быть экстрагирован только кислород, адсорбированный на поверхности, что объясняется малой диффузионной подвижностью кислорода в твердом металле. Процесс протекает в диффузионном режиме восстановления и существенно зависит от формы, поверхности и состава образца [125]. Во время плавления образца от температуры плавления ($t_{пл}$) до полного расплавления происходит насыщение углеродом расплава. Углерод взаимодействует с кислородом в металле по реакции $RxOy(тв) + yC(гр) = x[R](Fe-C(нас)) + yCO(газ)$, восстанавливая оксидные включения. Процессы восстановления включений протекают с небольшой скоростью вблизи состояния равновесия.

Обработка данных ФГА из буфера анализатора осуществляется при помощи оригинального программного обеспечения «OxSeP» [126, 127].

Задачей ФГА является идентификация оксидных включений по спектру пиков газовой выделению с использованием результатов химического состава образца. Основным параметром идентификации, определяющим соответствие полученного пика тому или иному оксиду, является температура начала и температура максимума пика карботермического восстановления оксида в условиях анализа. Таким образом, фактические температуры и теоретические температуры сравнения в исследуемых образцах определяются в программе «OxSeP».

На рис. 4 показана типичная кривая выделения кислорода и результаты расчетного разделения на пики в образце трубной стали марки 20КТ.

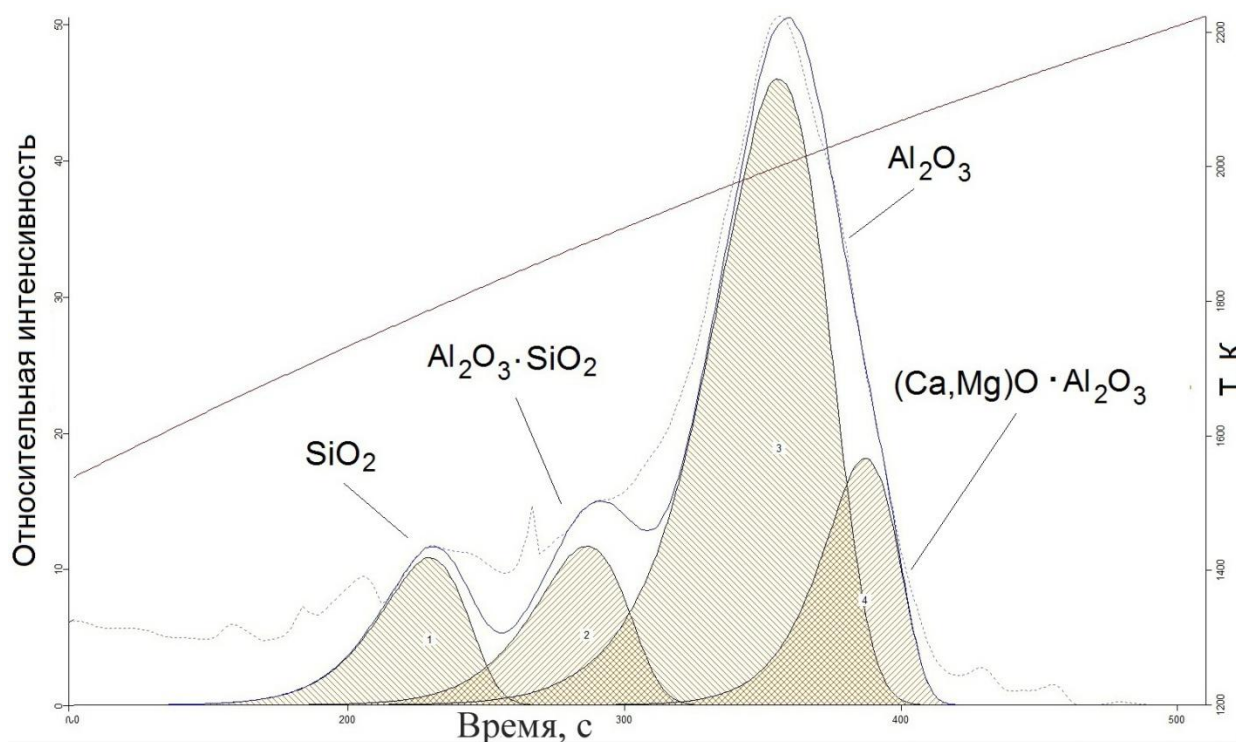


Рис. 4. Пример результата ФГА, обработанный программным обеспечением «OxSeP», образца трубной стали марки 20КТ.

По результатам ФГА рассчитывали объемную долю ($V_{окс}$) оксидных включений включений каждого типа по формуле [11]:

$$V_{окс} = \frac{\rho_{МАТР}}{100} \sum_{i=1}^n \frac{O_{окс} M_{окс}}{\rho_{окс} M_O} \quad (11)$$

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.

2.2 Выбор образцов трубных сталей для проведения исследований.

Для отработки методики фракционного газового анализа в качестве материала исследования использовали образцы трубных сталей трех поколений, которые на сегодняшний день эксплуатируются в магистральных трубопроводах (19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У) и нефтепродуктопроводах (20КТ). Образцы труб были отобраны от магистральных трубопроводов после эксплуатации в течение 8-23 лет. Образцы стали 20КТ отобраны от новой трубы. Исследуемые образцы отличались технологией производства и способом прокатки.

В таблице 5 дана характеристика исследуемых образцов трубных сталей, способ их производства и термомеханическая обработка.

Таблица 5 – Характеристика исследуемых образцов труб

Марка стали	Поколение	Особенности производства	Термомеханическая обработка
19Г	1	Выплавка в мартеновской печи, раскисление Al_2O_3 , без применения кальций-содержащих присадок	Нормализация
17ГС	1	Выплавка в мартеновской печи, раскисление Al_2O_3 , без применения кальций-содержащих присадок	Нормализация
17ГСФ	2	Выплавка в мартеновской печи, раскисление Al_2O_3 , без применения кальций-содержащих присадок	Нормализация
10Г2ФБЮ	2	Выплавка в кислородном конверторе, применение внепечной обработки с модифицированием включений кальций-содержащими присадками	Контролируемая прокатка
13Г1С-У	3	Выплавка в кислородном конверторе, применение внепечной обработки с модифицированием включений кальций-содержащими присадками	Контролируемая прокатка + ускоренное охлаждение + термоулучшение
20КТ	3	Выплавка в кислородном конверторе, применение внепечной обработки с модифицированием включений силикокальцием марки СК30	Контролируемая прокатка + ускоренное охлаждение

Исследования были проведены на образцах стали 20КТ промышленного производства – 21 плавки, выплавленных по двум технологиям: с использованием модифицирования металла силикокальцием (образцы №№ 9-21), и без применения силикокальция (образцы №№ 1-8).

Химический состав образцов труб марок 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом на спектрометре LECO GDS-850A.

Дополнительное определение содержания углерода и серы проведено методом окислительного плавления на анализаторе LECO CS-600. Подготовка проб для определения содержания углерода и серы заключалась в изготовлении стружки на

фрезеровочном станке, промывании в спирте и сушке на воздухе. Предварительно взвешенная проба металла массой около 1 грамма в виде стружки сжигалась в керамическом тигле с плавнем в потоке кислорода. Концентрация углерода и серы измерялась методом инфракрасной абсорбции образовавшихся CO_2 и SO_2 .

Химический состав исследуемых образцов представлен в Приложении I.

В качестве сравнительного исследования для разработки методики ФГА и определения характеристик исследуемых образцов были проведены комплексные исследования методами оптической и электронной микроскопии.

2.2.1 Исследование микроструктуры и включений методом оптической металлографии

Изменение технологии производства сталей с целью улучшения качества металла, прочностных характеристик, наглядно можно оценить по микроструктуре каждого металла.

Микроструктуру сталей определяли на образцах готовых трубах марок 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У, отобранных на участках магистрального трубопровода и образцах стали марки 20КТ (образец №5), отобранных от непрерывно литой заготовки (НЛЗ) и от готовой трубы.

Анализ микроструктуры труб осуществляли на шлифах, изготовленных по толщине стенки трубы.

Образцы для металлографических исследований были изготовлены с использованием отрезного станка СМ-15, заливочного прессы PR-32 и автоматического полировального станка SS-2000 фирмы LECO. Для шлифовки образцов использовали шкурки различной зернистости от 240 до 1200 grit. Далее проводили последовательную полировку образцов алмазными суспензиями с размером абразивных частиц 3 мкм, 1 мкм и 0.05 мкм с продолжительностью полировки 20-30 с. После полировки шлифы промывали этиловым спиртом и хранили в эксикаторе. Измерения на шлифах проводили не позднее суток с момента их изготовления.

Выявление структуры проведено химическим травлением в 3 % спиртовом растворе азотной кислоты. Металлографические исследования микроструктуры, неметаллических включений и определение их размеров проводили на шлифах по ГОСТ 1778-70 [28] при помощи оптического микроскопа OLYMPUS PME-3 с программным обеспечением «Thixomet».

На рисунках 5, 6 представлены микроструктуры исследуемых образцов.

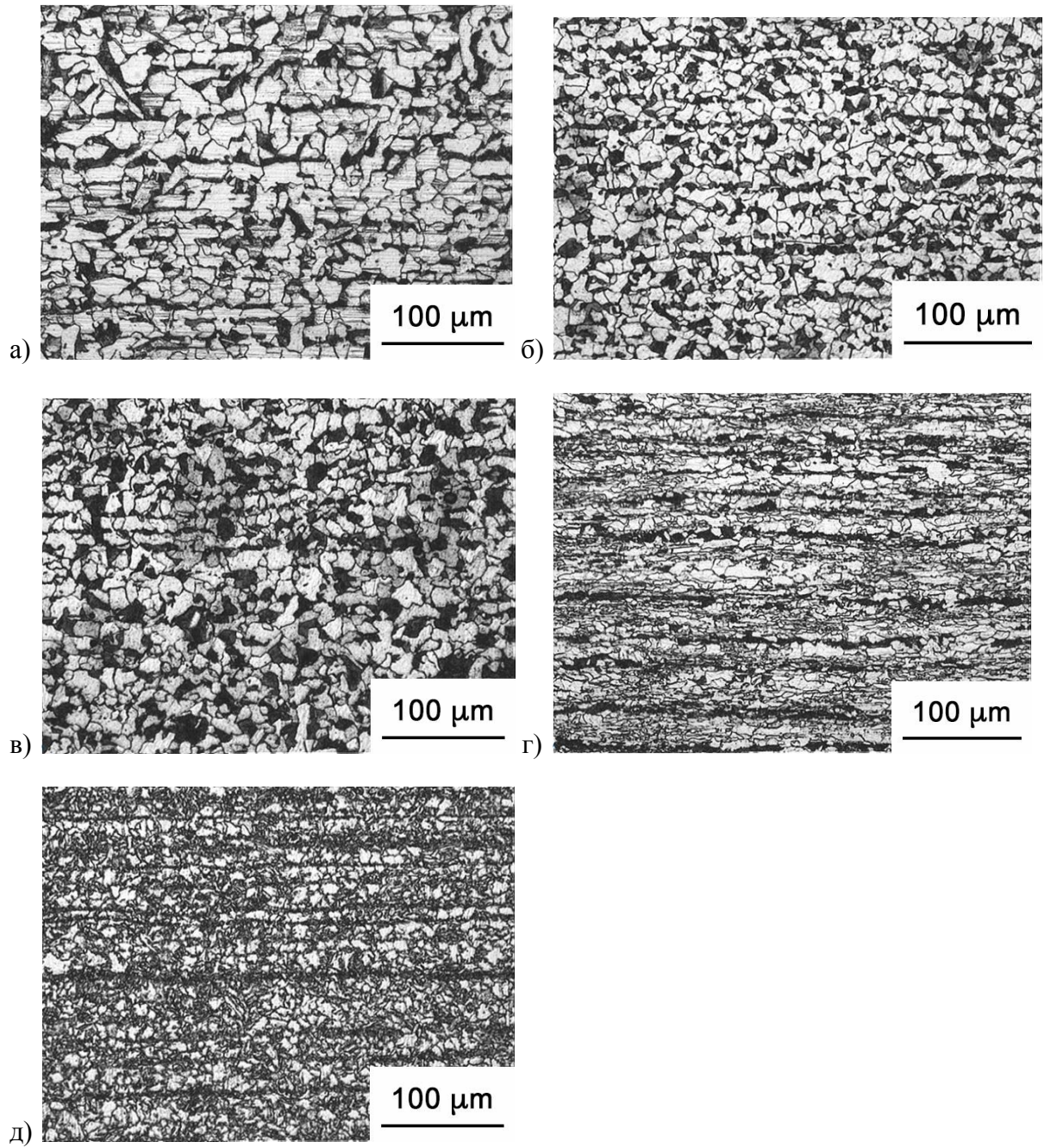


Рис. 5. Феррито-перлитная структура стали 19Г(а); 17ГС (б); 17ГСФ (в); 10Г2ФБЮ (г); феррито-бейнитная структура стали 13Г1С-У (д).

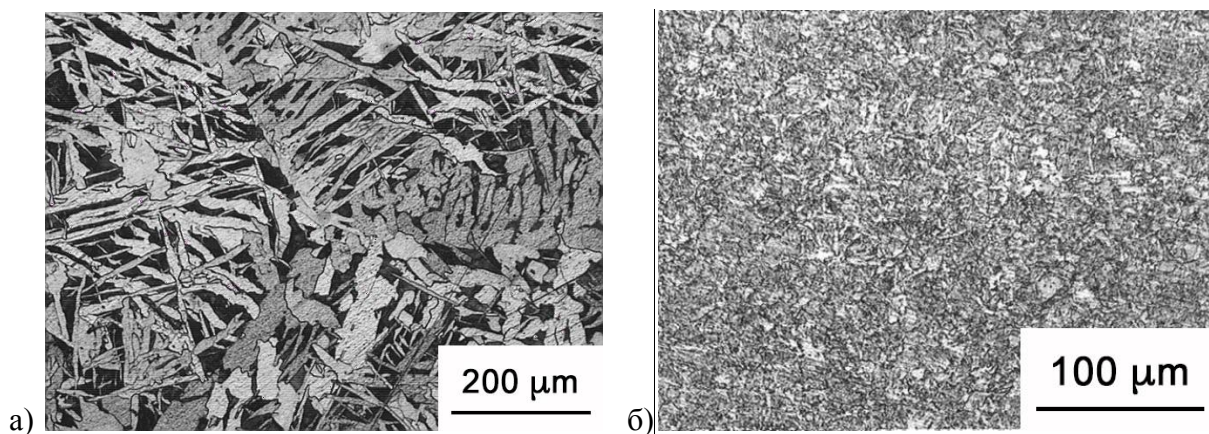


Рис. 6. Структура образцов стали 20КТ, отобранных от НЛЗ и от готовой трубы:
а) литая видманштеттова; б) бейнит.

Микроструктура стали 19Г представляет собой зерна феррита с небольшим количеством перлита (рис. 5 а). Размер ферритного зерна составляет около 40 мкм. В микроструктуре также наблюдалась феррито-перлитная полосчатость 2 балла.

В образцах сталей 17ГС и 17ГСФ (рис. 5 б, в) также наблюдалась зеренная структура феррита с небольшим количеством перлита. Однако по сравнению со сталью 19Г в образцах сталей 17ГС и 17ГСФ зерна феррита имели меньший размер (около 20 мкм). Кроме этого в стали 17ГС наблюдалась ярко выраженная полосчатость 2 балла. В образцах стали 17ГСФ была выявлена локализованная феррито-перлитная полосчатость (рис. 5 в).

Микроструктура образцов сталей 10Г2ФБЮ и 13Г1С-У сильно отличается от выше рассмотренных сталей, что очевидно связано с иным режимом пластической деформации и термической обработки. Данные стали были подвергнуты пластической деформации по режиму контролируемой прокатки, после чего сталь 10Г2ФБЮ была подвергнута нормализации, а сталь 13Г1С-У подвергнута термоулучшению. В связи с этим микроструктура стали 10Г2ФБЮ представляет собой феррито-перлитную смесь с сильно выраженной полосчатостью. Наблюдаются сильно деформированные, нерекристаллизованные зерна феррита размером около 15-20 мкм и полосы перлита (рис. 5 г). В стали 13Г1С-У была обнаружена феррито-бейнитная смесь, а также сильная полосчатость (рис. 5 д). Размер структурных элементов варьируется в диапазоне 15-30 мкм.

Микроструктура литой заготовки являлась типичной для литого металла и представляет собой видманштеттов феррит и перлит (рис. 6 а). В микроструктуре готового металла трубы наблюдается мелкоигльчатый бейнит (рис. 6 б).

Методом оптической металлографии и электронной микроскопии в исследуемых образцах сталей обнаружены неметаллические включения различных типов. Некоторые из них показаны на рис 7. На рис. 7(а) представлена строчка хрупких включений корунда в оболочке сульфида, обнаруженная в стали 17ГС.

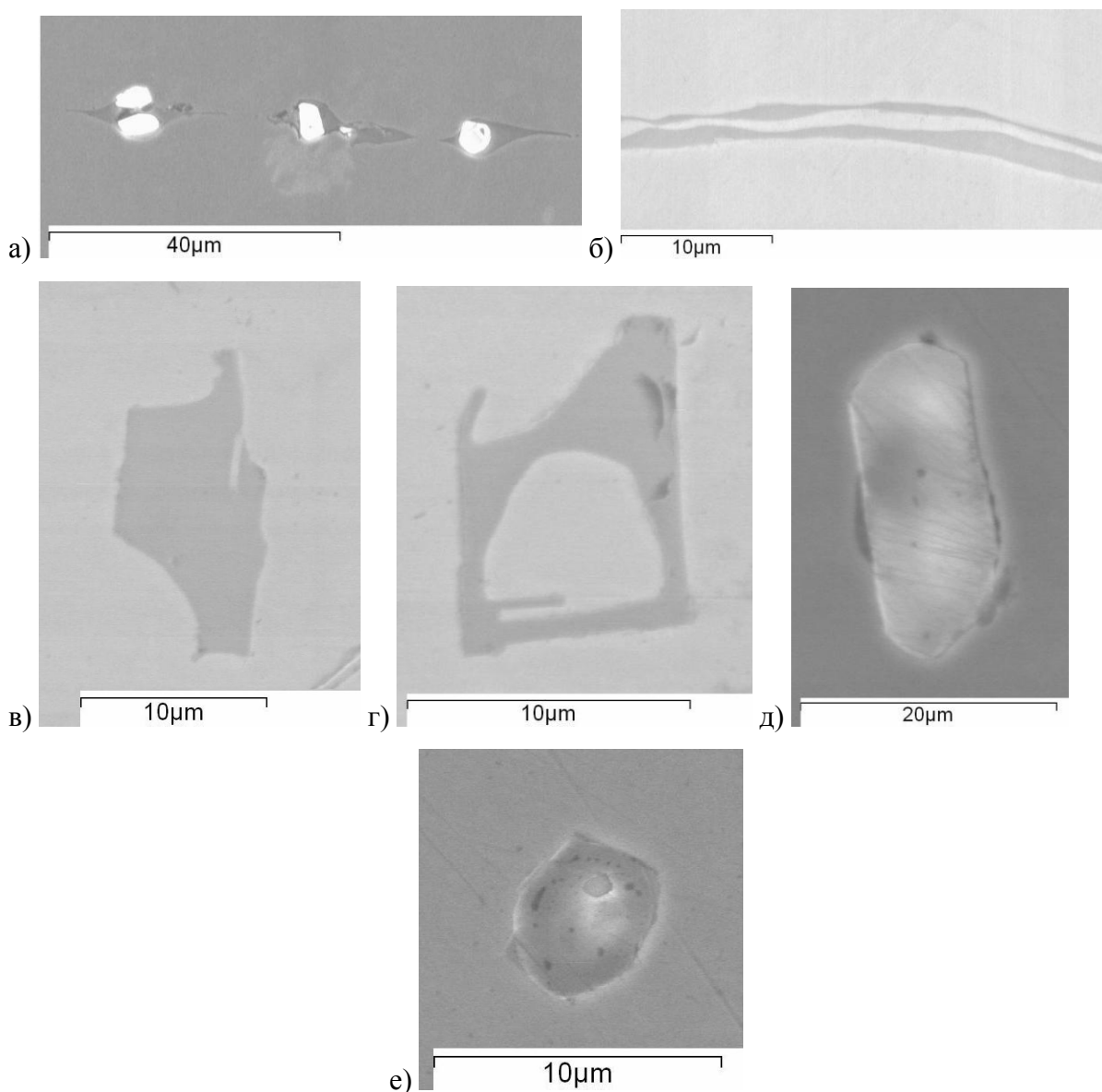


Рис. 7. Неметаллические включения в исследуемых сталях: а - 17ГС, б-е - 17ГСФ.

Таким образом, анализ микроструктуры показал изменение технологий термомеханической обработки при изготовлении труб и принадлежность исследуемых марок сталей к соответствующему поколению. Обнаружены различные типы неметаллических включений, характерные для сталей для каждого поколения производства.

2.2.2 Исследование включений методом электронной микроскопии

Разные технологии производства сталей, в частности применение различных раскислителей, приводит к образованию включений различного состава. Микрорентгеноспектральный анализ позволяет определять химический состав включений. Также данный метод используется в комплексе исследований с ФГА.

На рис. 8-13 представлены наиболее характерные результаты рентгеноспектрального анализа неметаллических включений для каждой марки стали.

Поскольку сталь 19Г раскислена алюминием, в ней были обнаружены следующие типы оксидных включений: силикаты пластичные и алюминаты. Причем алюминаты в большинстве случаев находились в сульфидной оболочке сульфида марганца (рис. 8). Кроме этого были обнаружены НВ нитридов титана. В табл. 6 и 7 представлен химический состав включений.

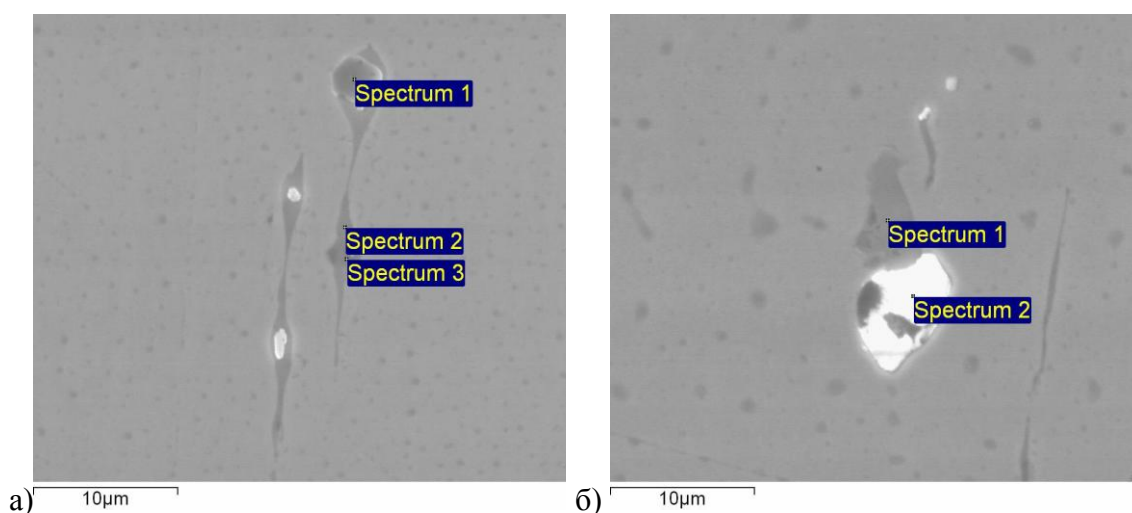


Рис. 8. Неметаллические включения образца 19Г.

Таблица 6 – Химический состав включений стали 19Г (рис. 8 а), % ат.

Спектр	O	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe
1	47.99	35.18		1.06		8.22	7.55
2			0.92	22.55	8.53	41.60	26.41
3	26.69	28.42		15.14	2.15	13.18	14.42

Таблица 7 – Химический состав включений стали 19Г (рис. 8 б), % ат.

Спектр	N	O	Al	Ti	Fe
1	29.34			63.84	6.82
2		55.18	42.21		2.61

Сталь 17ГС раскислена алюминием. В образцах обнаружены пластичные силикаты, алюминаты, сульфиды марганца и нитриды титана. Также присутствуют

алюминаты в оболочке сульфида марганца (рис. 9). В табл. 8 и 9 представлен химический состав включений.

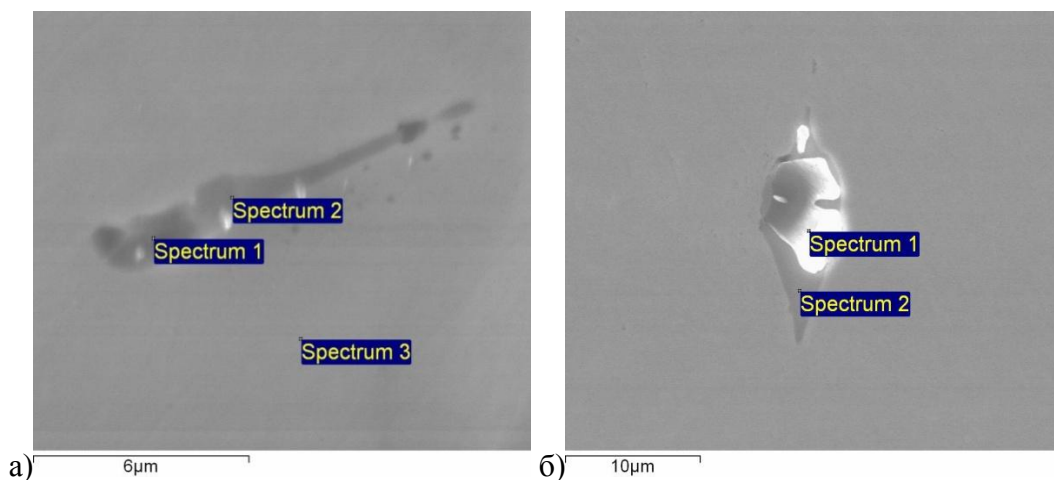


Рис. 9. Неметаллические включения образца 17ГС.

Таблица 8 – Химический состав типичных включений в стали 17ГС (рис. 9 а), % ат.

Спектр	O	Al	Si	S	Mn	Fe
1	18.23		8.78		0.85	72.14
2	21.83	14.13	1.08	8.44	7.54	46.99
3			1.83		1.71	96.46

Таблица 9 – Химический состав включений стали 17ГС (рис. 9 б), % ат.

Спектр	O	Al	Si	S	Mn	Fe
1	49.71	44.06	0.65			5.59
2			0.70	28.80	47.57	22.93

Сталь 17ГСФ также была раскислена алюминием. В образцах обнаружены включения нитрида титана, сульфида марганца, алюминаты и пластичные силикаты и алюмосиликаты. Причем включения нитрида титана и алюмината преимущественно находятся в оболочке сульфида марганца и/или силиката (рис. 10). В табл. 10 и 11 представлен химический состав включений.

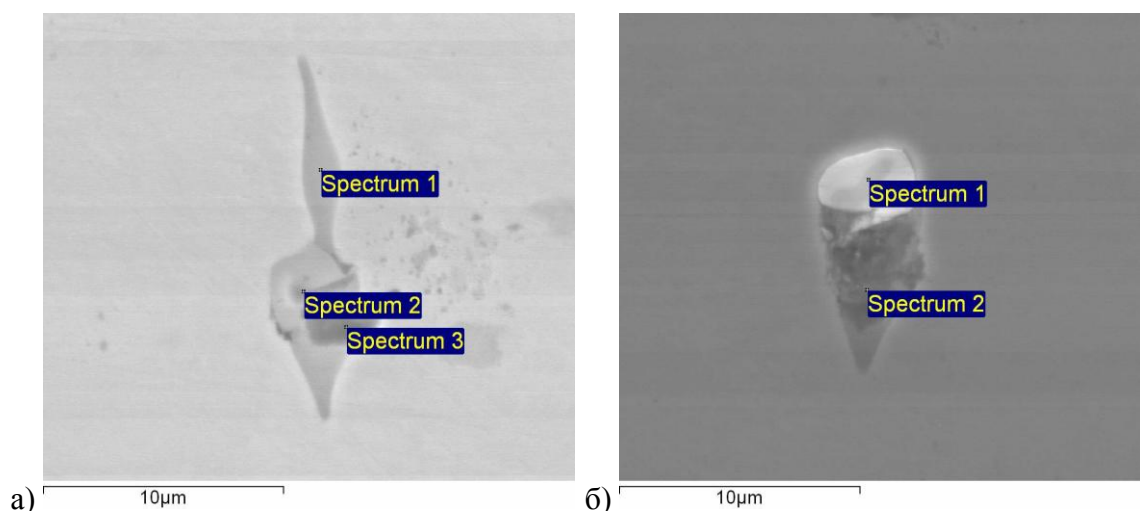


Рис. 10. Неметаллические включения образца 17ГСФ.

Таблица 10 – Химический состав включений стали 17ГСФ (рис. 10 а), % ат.

Спектр	N	O	Si	S	Ti	Mn	Fe
1				39.06		35.78	25.15
2	57.93			4.11	7.77	8.36	21.84
3		37.59	8.90	19.27	0.56	15.71	17.98

Таблица 11– Химический состав включения стали 17ГСФ (рис. 10 б), % ат.

Спектр	O	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe
1	71.40	27.59					1.01
2	48.58		4.66	11.56	0.99	22.69	11.53

При выплавке стали 10Г2ФБЮ использовали силикокальциевую проволоку, применение которой приводит к модификации включений Al_2O_3 . В исследуемых образцах преимущественно присутствуют мелкие (около 5 мкм) оксидные включения, в состав которых входят алюминаты кальция, сульфиды кальция и марганца, силикаты и алюмосиликаты, а также магнезиевая шпинель (рис. 11). Наличие магнезиевой шпинели связано с использованием периклазуглеродистой футеровки с высоким содержанием оксидов магния. Алюмосиликаты и алюминаты кальция находятся в оболочке сульфида марганца. Этот тип включений можно отнести [2, 45] к КАНВ 2-го типа. Также обнаружены включения Al_2O_3 и сульфиды кальция и марганца. В табл. 12 и 13 представлен химический состав включений.

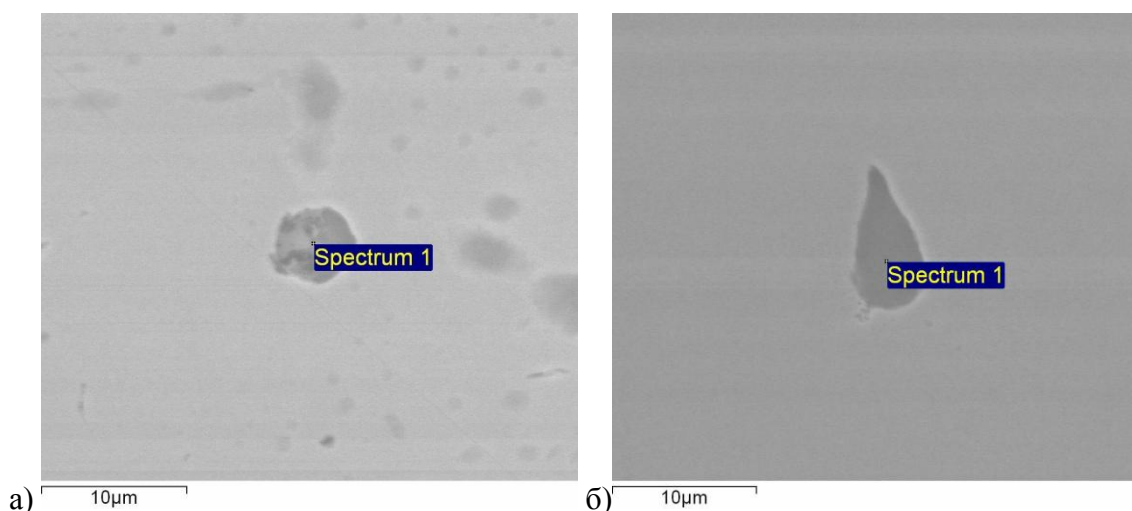


Рис. 11. Химический состав включений образца 10Г2ФБЮ.

Таблица 12 – Химический состав включений стали 10Г2ФБЮ (рис. 11 а), % ат.

Спектр	O	Al	S	Ca	Mn	Fe
1	67.78	20.39	3.65	4.47	1.00	2.72

Таблица 13 – Химический состав включений стали 10Г2ФБЮ (рис. 11 б), % ат.

Спектр	Si	S	Ca	Fe
1	2.02	35.61	43.99	18.37

Сталь 13Г1С-У раскислена алюминием и кальцием. Обнаружены сложные оксидные включения содержащие кальций $(Al, Ca)_xO_y$ в сульфидной оболочке $(Ca, Mn)S$ (рис. 12). Данный тип включений можно отнести к КАНВ 2-го типа. Также присутствуют силикаты, алюмосиликаты, алюминаты, магниевая шпинель и сульфиды кальция. Наличие магниевой шпинели связано с использованием периклазуглеродистой футеровки с высоким содержанием оксидов магния. В табл. 14 представлен химический состав включений.

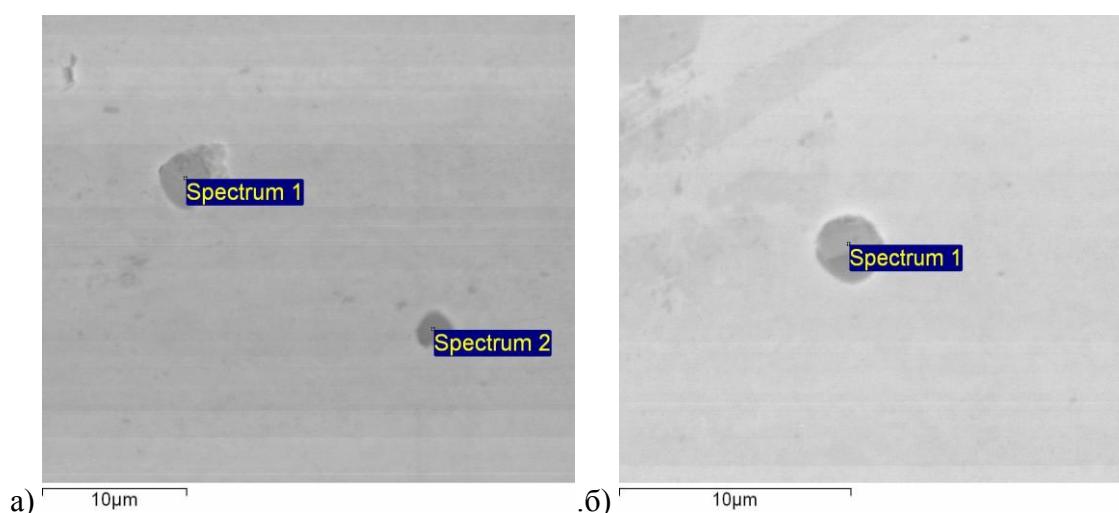


Рис. 12. Химический состав включений образца 13Г1С-У

Таблица 14 – Химический состав включений стали 13Г1С-У (рис. 12), % ат.

Рисунок	Спектр	O	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe
12 а	1	46.37	7.73	10.38	11.44	7.79	8.01	8.28
	2	-	-	3.06	25.39	34.78	12.89	23.88
12 б	1	55.06	3.65	26.53	0.84	0.72	-	13.21

Сталь 20КТ выплавлена по двум технологиям внепечной обработки: раскисление алюминием и комплексным раскислением алюминием и модифицирована силикокальцием. Во всех образцах, выплавленных с применением модифицирования включений силикокальцием обнаружены в основном мелкие оксидные (алюминатов кальция и магниевой шпинели) включения сложного состава на которых имеются оболочки из сульфидов кальция и марганца (рис. 13). Этот тип включений можно отнести к КАНВ 2-го типа. Также присутствуют силикаты и алюмосиликаты. В табл. 15 представлен химический состав включений.

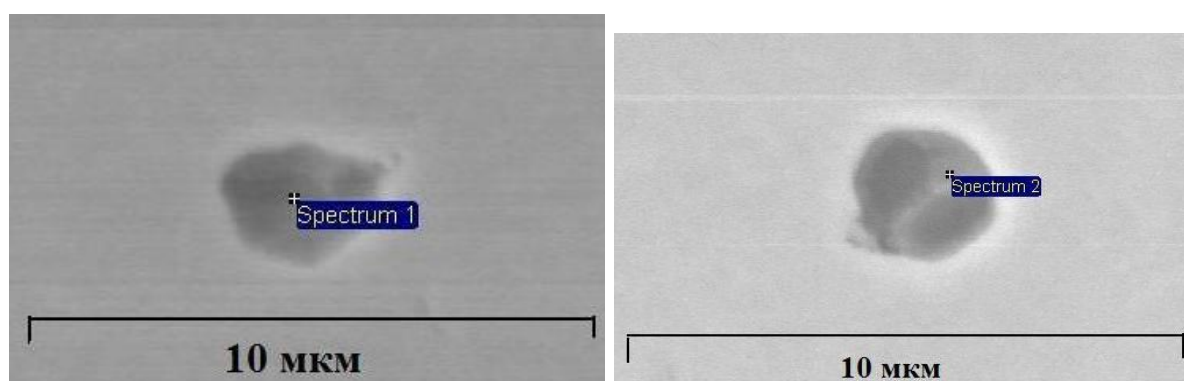


Рис. 13. Оксидные включения сложного состава образца стали 20КТ (№ 15), выплавленного с применением силиокальция марки СК30.

Таблица 15 – Химический состав включений стали 20КТ (обр. № 15) (рис. 13), % ат.

Спектр	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
1				0.32	15.35	14.43	1.66	68.24
2	22.54	4.24	6.51	0.49	23.50	19.88	2.55	20.28

В образцах стали 20КТ, выплавленной с применением только алюминия в качестве раскислителя присутствуют включения силикатов, алюмосиликаты и алюминаты.

2.3 Результаты ФГА

По разработанной методике оценки чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям был проведен фракционный газовый анализ образцов труб трех поколений. После обработки данных ФГА было получено содержание кислорода в идентифицированных оксидных включениях (Приложение II). При анализе образцов методом ФГА оксидные включения условно были разделены на три группы, соответствующие классификации, принятой в металлографии:

- 1) силикаты – включения, с высоким содержанием SiO_2 (>60 %);
- 2) алюминаты – включения с высоким содержанием Al_2O_3 (>40 %);
- 3) алюмосиликаты кальция $(\text{Al,Ca})_x\text{O}_y$ (включения с высоким содержанием Al_2O_3 и CaO (>40 % и >20 % соответственно)), и магневая шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

На рис. 14 представлены результаты фракционного газового анализа исследуемых образцов труб.

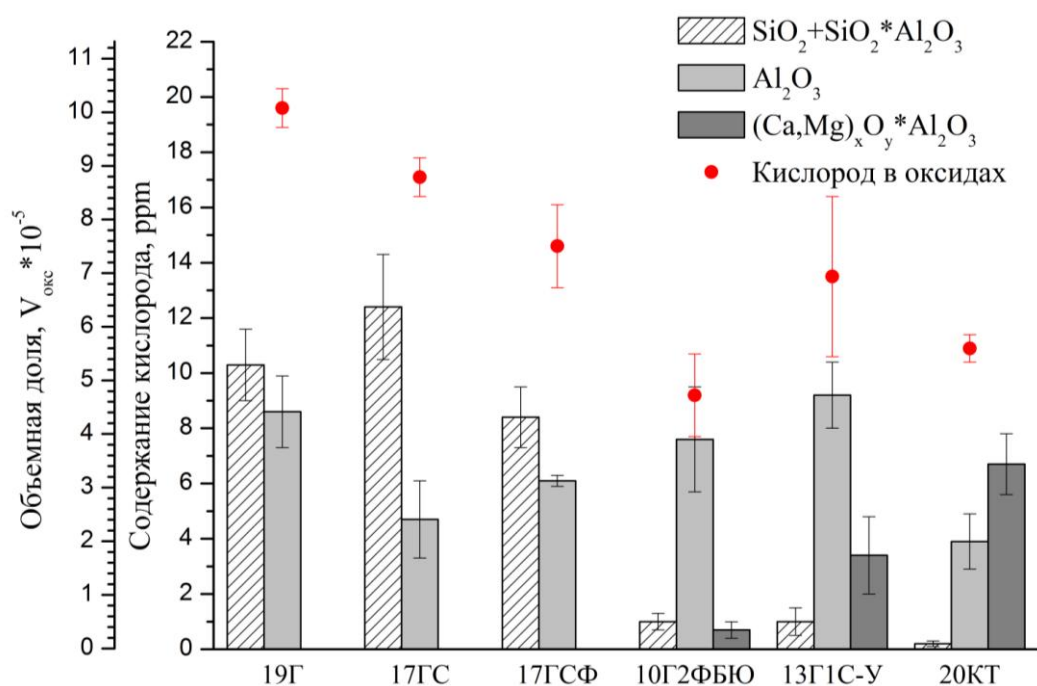


Рис. 14. Содержание кислорода общего (точки) и в различных типах оксидных включений (столбцы) в образцах, отобранных из труб на различных участках трубопроводов.

Из рис. 14 видно, что в сталях 19Г, 17ГС и 17ГСФ в основном присутствуют оксидные включения силикатов, алюмосиликатов и алюминатов, являющиеся типичными для сталей, выплавленных с использованием алюминия и кремния в качестве раскислителя. Переход на технологии выплавки трубной стали с применением кальция в качестве

раскислителя привел к образованию новых типов включений. Помимо простых включений (силикатов и алюминатов) в сталях 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ обнаружены включения третьей группы – включения сложного состава, содержащих кальций, а также магниевые шпинели. Согласно [1, 2, 43-45] включения алюминатов кальция можно отнести к коррозионно-активным включениям (КАНВ).

Содержание азота во всех образцах находится в диапазоне 68-76 ppm, что является характерным для технологии выплавки (Приложение II).

Результаты ФГА исследуемых труб согласуются с результатами рентгеноспектрального анализа.

2.4 Выводы по Главе 2

1. Проведен отбор образцов труб трех поколений производства и определены основные типы и состав неметаллических включений методами оптической и электронной микроскопии.
2. Разработана методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа.
3. По аналогии с металлографическими методами анализа включений проведено их разделение на три группы: силиката пластичные, алюминаты, алюминаты кальция + магниевая шпинель.
4. Изучено влияние технологии внепечной обработки трубных сталей на формирование неметаллических включений, в том числе коррозионно-активных.

Глава 3 Оценка влияния неметаллических включений и микроструктуры на коррозионное поведение трубной стали

Параметром качества металла труб является их коррозионная стойкость в различных эксплуатационных средах. На сегодняшний день она преимущественно оценивается качественными методами. Недостатком количественного гравиметрического метода является длительность испытаний. В современных трубных сталях, выплавленных с использованием кальцийсодержащих модификаторов, присутствуют различные по составу и размеру включения. В зависимости от типов и количества включений, а также от условий эксплуатации труб важна оценка их коррозионного поведения. Поэтому создание экспрессных методов анализа включений и оценки их влияния на коррозионное поведение металла являются актуальными. Для оценки влияния параметров металлургического качества (чистоты по оксидным и сульфидным включениям, влиянию микроструктуры) на коррозионное поведение стали 20КТ была разработана методика электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии. 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.

3.1 Методика электрохимических измерений

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 30 в трёхэлектродной ячейке с разделёнными электродными пространствами (рис. 15). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку с рабочей поверхностью не менее 2.5 см^2 , электрода сравнения – хлорсеребряный $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{насыщенный KCl}$ ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{нас.KCl}$). Ниже все потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения, если не указано иное. Кончик капилляра Луггина помещался максимально близко к поверхности рабочего электрода с целью снижения сопротивления раствора.

Предварительная оценка скорости развёртки и концентрации Cl^- -ионов в рабочем растворе была проведена на образце, отобранном от НЛЗ низкоуглеродистой стали 20КТ (№ 9). С целью снижения омических потерь использовали образцы с рабочей поверхностью $0.04\text{-}0.20 \text{ см}^2$. Перед каждым экспериментом рабочая

поверхность образцов подвергалась последовательной шлифовке на SiC-бумаге разной степени зернистости: 400, 600, 800, 1200 grit. Боковую поверхность электродов и место контактов изолировали Апьезоном W max.



Рис. 15 Трёхэлектродная ячейка с разделёнными электродными пространствами.

Исследования проводили в 0.1М ацетатном буферном растворе с добавлением хлоридов. Для приготовления растворов использованы реагенты «осч»:

- уксусная кислота ледяная CH_3COOH ,
- гидроксид натрия NaOH ,
- хлорид натрия NaCl .

Растворы готовили с использованием воды, очищенной на установке Millipore.

Ацетатный буферный раствор 1.0 М $\text{pH}=6.0$ готовили следующим образом. Смешивали 1.0 М раствор NaOH с 1.0 М раствором CH_3COOH , контролируя pH полученного раствора с помощью pH -метра HANNA HI 8314. Калибровка pH -метра проведена по стандартным буферным растворам с pH равным 4.01, 7.0, 9.21. Точность измерения pH составляла 0.01. Буферные растворы меньшей концентрации (0.1 М) получали разбавлением 1.0 М раствора.

Гидроксид натрия и хлорид натрия перед использованием сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 45 мин. Все навески взвешивали на весах Ohaus Explorer с точностью до 0.1 мг.

Для приготовления рабочего раствора к ацетатному буферному раствору 0.1 М $\text{pH}=6.0$ добавляли расчетную аликвоту 2.5 М раствора NaCl .

Растворы с разной концентрацией NaCl (0.001 М, 0.010 М, 0.050 М) готовились из 2.5 М раствора NaCl и 0.1 М ацетатного буферного раствора.

Для снижения концентрации растворенного кислорода в рабочем растворе, перед каждым измерением рабочий раствор продувался аргоном в течение часа. Согласно [128] концентрация растворенного кислорода при подобной продувке снижается до 10^{-5} М. Предельный диффузионный ток восстановления кислорода не превышает 1 мА/см^2 при отсутствии перемешивания раствора, поэтому катодные поляризационные кривые соответствуют реакции выделения водорода. Измерения проведены в рабочем растворе объемом около 80 мл.

Определение сопротивления раствора (R) проводили методом спектроскопии импеданса по высокочастотной отсечке ($f \sim 10 \text{ кГц}$), которое учитывали автоматически. Измерения проводили путем наложения синусоидальной развертки напряжения с амплитудой ($\Delta E = \pm 10 \text{ мВ}$) в диапазоне частот от 10 до 10000 Гц и одновременной регистрации реальной и мнимой составляющих комплексного сопротивления (импеданса). Типичные значения сопротивлений, измеряемое методом спектроскопии импеданса составляло 150-400 Ом на образцах с маленькой рабочей поверхностью ($0.04\text{-}0.06 \text{ см}^2$), и 10-30 Ом – с большой ($0.04\text{-}2.18 \text{ см}^2$). Измерение сопротивления проводили вблизи стационарного потенциала при разомкнутой цепи. Большую часть этого сопротивления (около 95%) компенсировали автоматически в ходе циклирования. Оставшееся сопротивление компенсировали в программах Origin или GPES (версия 4.9.007).

После продувки рабочего раствора аргоном, перед вольтамперометрическими измерениями стабилизировали стационарный потенциал разомкнутой цепи в течение 5 мин.

Перед вольтамперометрическими измерениями каждый образец стабилизировали при потенциале -0.8 В для устранения естественной оксидной пленки. Данная процедура позволяет выявить влияние ионов хлора на скорость активного растворения чистого металла и на образование оксидов на поверхности. Анодный предел циклирования варьировался в диапазоне от -0.6 до 0.25 В , катодный предел составлял -0.8 В . Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с (при разработке методики были проведены оценочные вольтамперометрические измерения с разными скоростями развертки). При измерении в каждом диапазоне циклирование проводили до стабилизации вольтамперограмм (как правило, 3 цикла).

Все измерения проведены при комнатной температуре.

Наклон Тафеля анодной (b_a) и катодной (b_k) кривых определяли по стабилизированным вольтамперограммам, измеренным в диапазоне потенциалов от -0.8 до -0.4 В . Линейная область Тафеля наблюдалась на анодной кривой в довольно

узком диапазоне потенциалов, от -0.6 до -0.5 В. Увеличение диапазона построения Тафельской зависимости до -0.4 В, приводило к увеличению наклона Тафеля (b_a) на ~10 мВ.

В работе [129] было показано влияние некомпенсированного омического сопротивления на токи коррозии в различных трубных сталях и чугуне в промышленной воде и грунте. Предложен метод проверки корректности автоматической компенсации при электрохимических измерениях. Показаны, различные значения скоростей коррозии и наклонов Тафеля b_a в случае некомпенсированного сопротивления и с его учетом. На основе этой работы проводился контроль корректности автоматической компенсации с дальнейшей коррекцией омического сопротивления в ручном режиме.

Принцип оценки корректности автоматической компенсации заключается в следующем при предположении, что металл растворяется в активной области, т.е. измерения проводятся на свежезачищенной поверхности в не пассивирующих металл электролитах. Погрешность приборной компенсации обозначена как [iR].

В области потенциалов активного растворения металла для смешанного диффузионно-кинетического контроля, общее кинетическое уравнение имеет вид:

$$i = i_{кор} \left[e^{\frac{E-E_{кор}}{b'_a}} - \frac{i_d}{i_{кор} + (i_d - i_{кор}) e^{\frac{E-E_{кор}}{b'_k}}} \right], \quad (12)$$

где: $i, i_{кор}$ - плотности внешнего тока поляризации и тока свободной коррозии;

i_d - плотность предельного диффузионного тока восстановления деполяризатора;

$E, E_{кор}$ - поляризационный потенциал и потенциал свободной коррозии (бестоковый потенциал);

b'_a, b'_k - Тафельевы коэффициенты сопряженных реакций (анодной реакции растворения металла и катодной реакции восстановления деполяризатора);

$$b' = b / \ln 10, \quad b = \frac{RT}{\alpha nF},$$

где: α - коэффициент переноса ($0 < \alpha < 1$); n - число электронов, участвующих в электродной реакции; F - константа Фарадея; R - газовая постоянная; T - температура по шкале Кельвина.

Из уравнения (1), независимо от вида контроля коррозионного процесса ($i_d \gg i_{кор}$ - кинетический контроль коррозии и $i_{кор} \rightarrow i_d$ - диффузионный контроль), следует, что парциальная реакция активного растворения металла передается соотношением:

$$i = i_{кор} e^{\frac{E-E_{кор}}{b_a}} \quad (13)$$

С учетом и некомпенсируемой поправки [IR], для кинетического уравнения парциальной реакции растворения металла уравнение (13) имеет вид:

$$i = i_{кор} e^{\frac{E-E_{кор}-IR}{b_a}}, \quad (14)$$

где I - ток коррозии, i – плотность тока коррозии.

После преобразований и дифференцирования (3), получим:

$$\frac{dE}{dI} = R + \frac{b_a}{I} \quad (15)$$

Построив поляризационную анодную кривую в координатах линейной формы уравнения (15) определяли R (*сопротивление*) и b' и оценивали автоматическую приборную компенсацию.

При разработке методики были проведены оценочные вольтамперометрические измерения с разными скоростями развертки, с разной концентрацией хлорида натрия в буферном растворе, проведена оценка сходимости.

Скорость развертки. В литературе приводят поляризационные кривые, полученные в широком диапазоне скоростей развертки 0.5-30 мВ/с [130, 131]. Наиболее надежные данные могут быть получены при минимальной скорости сканирования [132], однако эта скорость не позволяет проводить экспресс измерения. Для оценки влияния скорости развертки и выбора оптимальной скорости проведены предварительные вольтамперометрические измерения в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией хлорида натрия 0.001 М с разными скоростями развертки: 0.010, 0.005 и 0.001 В/с. Перед циклированием образец стабилизировали при катодном потенциале -0.8 В в течение 60 с. Циклирование проводили в диапазоне от -1.0 до -0.4 В.

Вольтамперограммы, полученные при разных скоростях развертки, показаны на рис. 16.

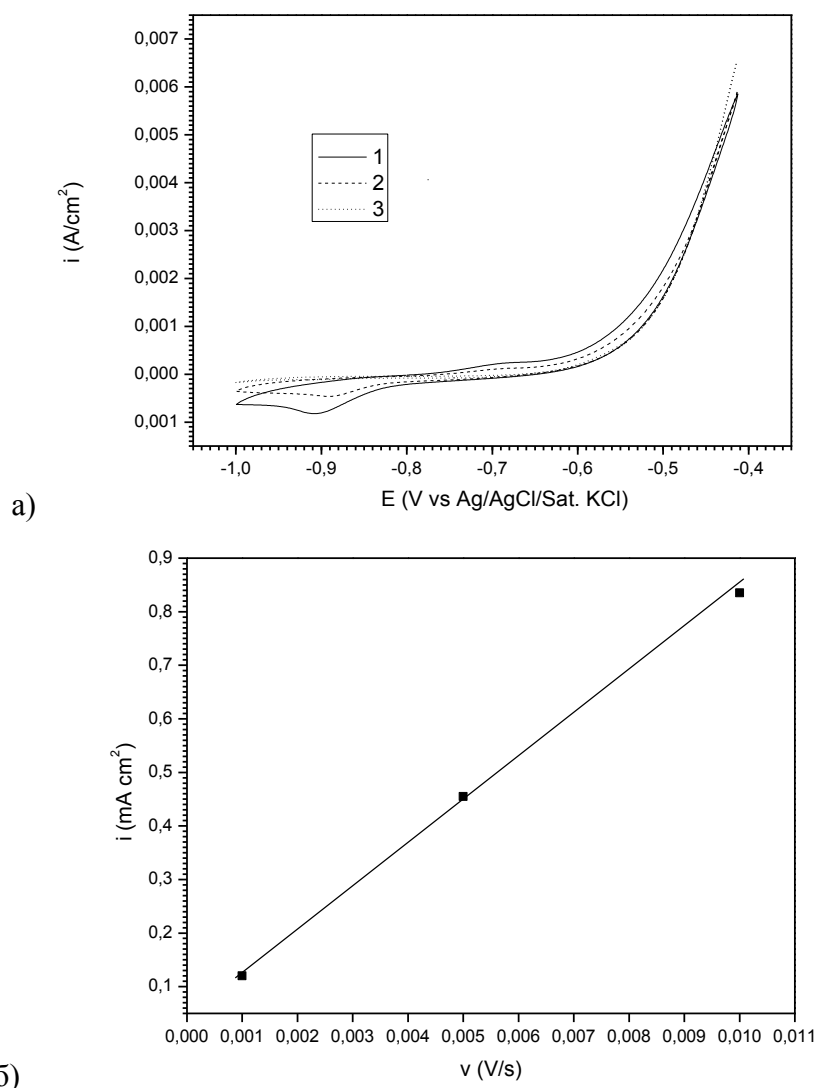
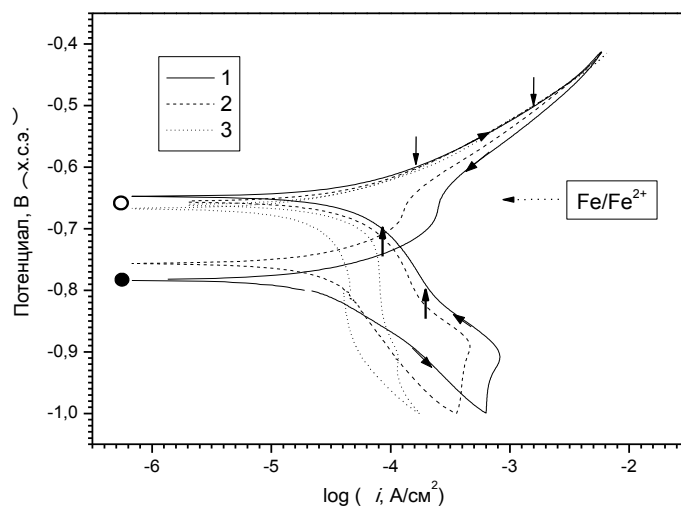


Рис. 16. Стабилизированные вольтамперограммы, последовательно измеренные на образце № 9 стали 20КТ в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией хлорида натрия 0.001 М с разными скоростями (В/с): 1 - 0.010, 2 – 0.005, 3 – 0.001 (а); зависимость плотности тока катодного пика от потенциала для разных скоростей (б).

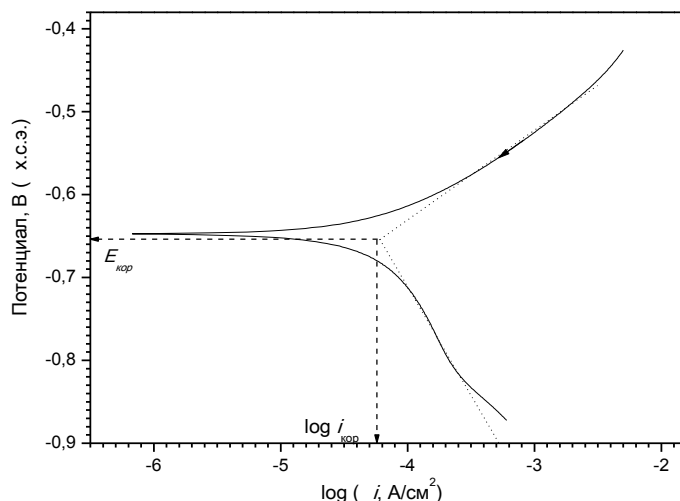
При разной скорости развертки наблюдается небольшой анодный пик около потенциала -0.67 В и катодный пик около -0.9 В. Высота последнего изменяется почти линейно относительно скорости развертки, что свидетельствует об адсорбционном контроле процесса (рис. 16 б). Появление небольшого анодного пика хорошо известно для более кислых растворов [133] или более концентрированного буферного раствора [134]. Как правило, оно связано с формированием оксидной пленки. Согласно термодинамическим оценкам на основе известных стандартных потенциалов [135], в этой области возможен только переход Fe/Fe(II). Можно предположить, что Fe(II) присутствует в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2_{\text{адс}}$ или $\text{FeO}_{\text{адс}}$. С другой стороны, нельзя исключать образование оксидов Fe(III) при более положительных потенциалах. Точное

определение анодного пика является достаточно сложной задачей. В катодной области (обратный ход) наблюдается снижение пика при уменьшении скорости развертки. Очевидно, что процесс восстановления происходит непосредственно на поверхности электрода и не лимитируется подводом частиц из объема раствора. Высокое значение заряда (4 мКл/см^2) катодного пика говорит скорее о восстановлении некоторых оксидных и гидроксидных фаз, а не о формировании монослоя. Эта величина заряда существенно выше, чем заряд анодного пика в 0.1 М ацетатном растворе с $\text{pH } 7.4$ ($0.2\text{-}0.5 \text{ мКл/см}^2$) [134]. При высоких зарядах при окислительных процессах могут образовываться дополнительные адсорбированные слои.

Оценочные величины наклонов Тафеля b_a и b_c составляют -0.118 В и 0.146 для скорости 0.010 В/с , -0.139 и 0.260 В для скорости 0.005 В/с , -0.123 и 0.258 В для скорости 0.001 В/с соответственно. Полученный наклон Тафеля b_a для скорости 0.010 В/с ниже на $\sim 15 \text{ мВ}$ чем в [134] для подобных растворов. Это может быть связано с методическими аспектами определения наклона Тафеля, такими как область потенциалов, ширина области потенциалов. Данные величины согласуются с медленным разрядом ионов гидроксония – первой стадией реакции выделения водорода. Области кривых, используемые для определения наклонов Тафеля, а также сама процедура определения показаны на рис. 17.



а)



б)

Рис. 17. Стабилизированные вольтамперограммы, последовательно измеренные на образце № 9 стали марки 20КТ в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией хлорида натрия 0.001 М (рН=6.0) с разными скоростями (В/с): 1 - 0.010, 2 – 0.005, 3 – 0.001.

(а) Потенциал нулевого тока (точки) зарегистрирован дважды: на прямом ходе – после 5 мин деаэрации и стабилизации в течение 60 с при потенциале -0.8 В; и обратном. Сплошными стрелками указаны диапазоны экстраполяции Тафеля. Пунктирная стрелка указывает на переход Fe/Fe^{2+} .

(б) Экстраполяция линейных тафелевских участков для циклической вольтамперограммы, полученной при скорости сканирования 0.010 В/с.

По результатам оценочных измерений с разной скоростью развертки при анодной поляризации существенных различий кривых, не выявлено. Поэтому дальнейших измерения проведены со скоростью 0.010 В/с.

Влияние концентрации NaCl. Поскольку из трубной стали 20КТ производят трубы, эксплуатируемые в качестве нефтепродуктопроводов и водопроводах, которые контактируют с хлоридсодержащими средами. Причем концентрация Cl^- -ионов может колеблется в широких пределах. Поэтому необходимо оценить влияние концентрации Cl^- -ионов на коррозионное поведение образцов.

Таким образом, вторым этапом методических оценочных вольтамперных измерений были исследования в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разной концентрацией хлорида натрия (М): 0.001, 0.010 и 0.050. Вольтамперограммы снимали

последовательно до различных анодных потенциалов по 3 цикла в каждом диапазоне. Циклирование проводили в диапазоне от -0.8 до 0.25 В.

На рис. 18 представлены вольтамперограммы третьих циклов каждого диапазона в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разной концентрацией хлорида натрия.

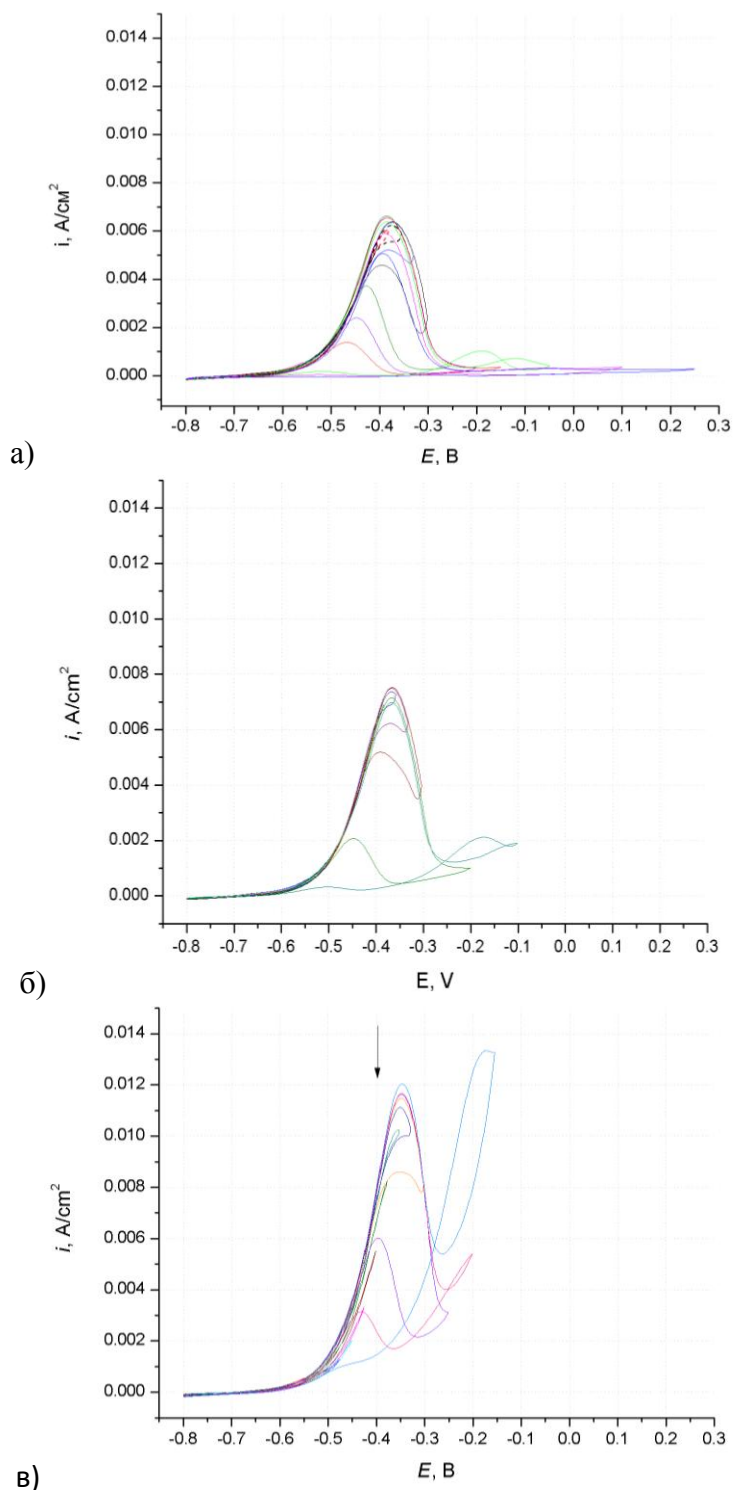


Рис. 18. Стабилизированные вольтамперограммы, последовательно измеренные в разных диапазонах потенциалов со скоростью 0.01 В/с на образце стали марки 20КТ (№9) в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разными концентрациями хлорида натрия (М): а – 0.001, б – 0.010, в – 0.050.

При добавлении Cl^- -ионов в буферный раствор отмечалось сокращение пассивной области и увеличение тока и петли, характерной для питтинговой коррозии (рис. 18 в). Форма поляризационной кривой с активной, пассивной и транспассивной областями является типичной для низкоуглеродистых сталей, исследуемых в нейтральном и щелочном растворах ($pH=5.5-12$), содержащих Cl^- -ионы. Каждая область потенциалов соответствует своему механизму коррозии и зависит от pH раствора, состава буферного раствора и концентрации растворенных компонентов (ацетат- или хлорид-ионов). Адсорбция хлорид-ионов на оксидных пленках была рассмотрена в [136].

Для сравнения на рис. 19 представлены вольтамперограммы в третьем цикле в буферном растворе с разной концентрацией хлорида.

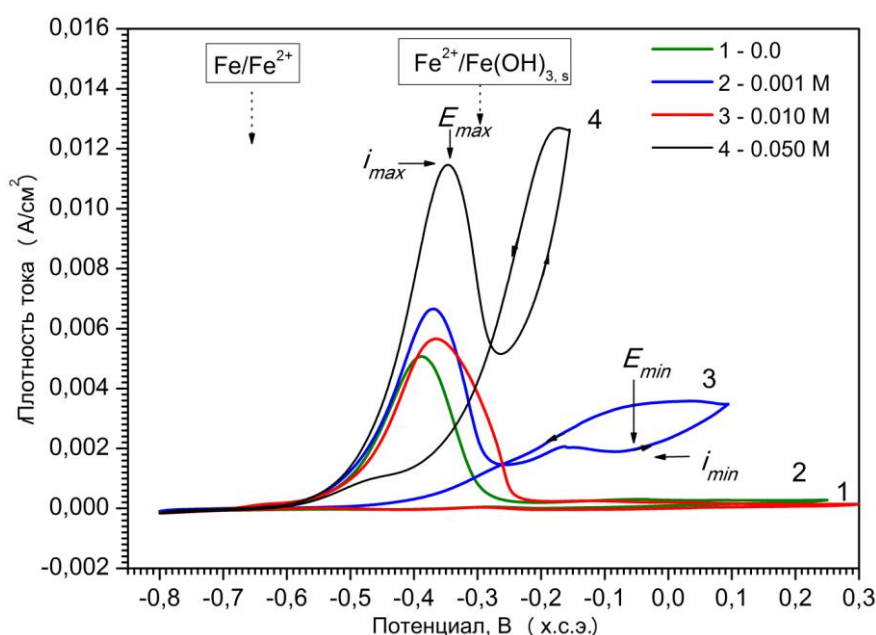


Рис. 19. Стабилизированные вольтамперограммы, последовательно измеренные со скоростью 0.01 В/с на образце стали марки 20КТ (№9) в 0.1 М ацетатном буферном растворе с разными концентрациями хлорида натрия (М): 1 – 0.0, 2 – 0.001, 3 – 0.010, 4 – 0.050.

Из рисунка видно, что активное растворение образца во всех растворах протекает в диапазоне потенциалов от -0.65 до -0.40 ÷ -0.35 В во всех растворах. Согласно диаграмме Пурбэ [135], в данном диапазоне потенциалов в среде, содержащей хлорид-ионы, при $pH=6.0$ происходят переходы Fe/Fe^{2+} и $Fe/Fe(OH)_3$ адс. Однако, при высокой концентрации ионов железа вблизи электрода, возможно образование пассивирующего слоя $Fe(OH)_2$.

Анодный пик перехода из анодной в катодную области наблюдается при потенциалах $-0.40 \div -0.35$ В. Сдвиг потенциала пика в анодную область наблюдается при увеличении содержания Cl^- -ионов в растворе. В литературных данных нет четких обоснований протекающих коррозионных процессов, и в [137] показано, что высота пика и потенциал может зависеть от ряда причин, в частности от микроструктуры образца и кристаллической решетки.

При более положительных потенциалах $-0.30 \div -0.25$ В наблюдается снижение плотности тока. Это связано с началом пассивации поверхности образца. Более ранняя пассивация, по сравнению с термодинамической оценкой, может быть связана с присутствием ацетат-аниона, который может напрямую участвовать в процессах пассивации и формировании защитной пленки [134]. При низком содержании хлорида (до 1 мМ) наблюдается широкая область пассивации (от -0.25 до $+0.6$ В) с токами пассивации (i_{min}) 15 мкА/см^2 (рис. 18 кривые 1 и 2). При увеличении содержания $NaCl$ наблюдается увеличение плотности тока (рис. кривые 3 и 4) в пассивной области. Это связано с тем, что Cl^- -ионы способствуют разрушению оксидной пленки на поверхности рабочего электрода. Все значения плотностей токов для трех измерений достаточно низкие и не превышают 2.0 мкА/см^2 .

Основные показатели вольтамперограмм представлены в таблице 16. Небольшая разница значений наклонов Тафеля в анодной области ($b_a=102-106$ В) указывает на незначительное влияние увеличения концентрации Cl^- -ионов на кинетику активного растворения. Аналогичные результаты были получены в [138]: при увеличении концентрации $NaCl$ от 0.1 до 2.0 М, наблюдали незначительное увеличение скорости коррозии стали.

Таблица 16 – Основные характеристики вольтамперограмм, полученных на образце стали марки 20КТ (№9) в 0.1 М ацетатном буферном растворе (рН=6.0) с различной концентрацией $NaCl$

$C_{NaCl}, \text{ М}$	$E_{max}, \text{ В}$	$i_{max}, \text{ А/см}^2$	$E_{min}, \text{ В}$	$i_{min}, \text{ мкА/см}^2$	$i_{кор}, \text{ мкА/см}^2$	$b_a, \text{ В}$	$b_c, \text{ В}$
0	-0.364	0.006		15	22	0.102	-0.120
0.001	-0.390	0.005	0.203	15	29	0.102	-0.124
0.010	-0.371	0.007	-0.069	150	22	0.105	-0.084
0.050	-0.348	0.011	-0.237	530	23	0.106	-0.118

Наибольшее влияние увеличения концентрации хлорида от 1 до 50 мМ отмечается в области репассивации: смещение E_{min} в сторону более отрицательных значений. В [139, 140] отмечено, что E_{min} можно определить по следующей

зависимости: $E_{min} = A + B \log[Cl^-]$, где A и B – константы, а $[Cl^-]$ – молярная концентрация Cl^- -ионов. Коэффициент B зависит от типа стали, состава раствора и методики электрохимических измерений. Оценочная величина B для наших условий эксперимента составляет 0.26 ± 0.02 , что согласуется с $B=22$ для ацетатного раствора в [140].

Воспроизводимость вольтамперограмм снижается в растворах с увеличением концентрации Cl^- -ионов, уменьшается протяженность пассивной области и растет i_{min} (рис. 18). Это может быть связано с накоплением твердых продуктов окисления на поверхности электрода в виде рыхлого слоя, а также с увеличением шероховатости поверхности. Таким образом, несмотря на то, что ионы хлора оказывают только незначительное влияние на первых стадиях пассивации, они могут оказывать вредное воздействие на более поздних стадиях роста пленок.

Поскольку одной из целей работы была разработка универсальной методики тестовых коррозионных испытаний, представляет интерес выбрать среду, позволяющую оценивать влияние включений и микроструктуры стали на наиболее широкий круг коррозионных характеристик (b_a , i_{max} , E_{max} , i_{min} , E_{min}), т.е. оценить поведение стали в областях активного растворения, пассивации и репассивации. Поэтому с учетом полученных предварительных данных дальнейшие измерения проводили в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией хлорида натрия 0.010 М и скоростью развертки 0.010 В/с. Это позволило изучить влияние включений и структуры во всех областях потенциалов: активной, пассивной и транспассивной. Для оценки влияния структуры металла в дальнейших экспериментах использовали рабочий электрод с увеличенной площадью полированной зеркальной поверхности.

Для оценки влияния включений и микроструктуры использовали образцы площадью 1-2 см². Перед экспериментом рабочая поверхность образцов подвергалась полировке до зеркальной поверхности (см. 2.2.1.). Полированные образцы хранили в эксикаторе не более суток до измерений.

Перед анализом рабочую поверхность всех образцов протирали спиртом, промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой.

Более точную оценку рабочей поверхности проводили путем сканирования поверхности образца с последующим интегрированием. Ошибка измерения поверхности составляет не более 5 отн. %.

3.2. Исследование влияния оксидных неметаллических включений на коррозионное поведение стали 20КТ

Проведено исследование коррозионного поведения образцов низкоуглеродистой трубной стали марки 20КТ с различным количеством оксидных включений отобранных от непрерывно литых заготовок разных плавов (№ 5, № 9 и № 11). Образцы отобраны на основании полученных результатов ФГА и отличались объемной долей оксидных включений $V_{\text{окс}} * 10^{-5}$ $(\text{Ca}, \text{Mg})_x \text{O}_y * \text{Al}_2\text{O}_3$ (третьей группы): 0.3, 3.7, 9.14 (Приложение III). Содержание КАНВ, измеренное методом металлографии, составляло 0.83, 8, 13 шт./мм² соответственно. Исследуемые образцы имели одинаковый химический состав в допустимом марочном диапазоне.

Вольтамперограммы третьих циклов, снятые на образцах №№ 5, 9, 11 представлены на рис. 20, параметры вольтамперограмм – в таблице 17.

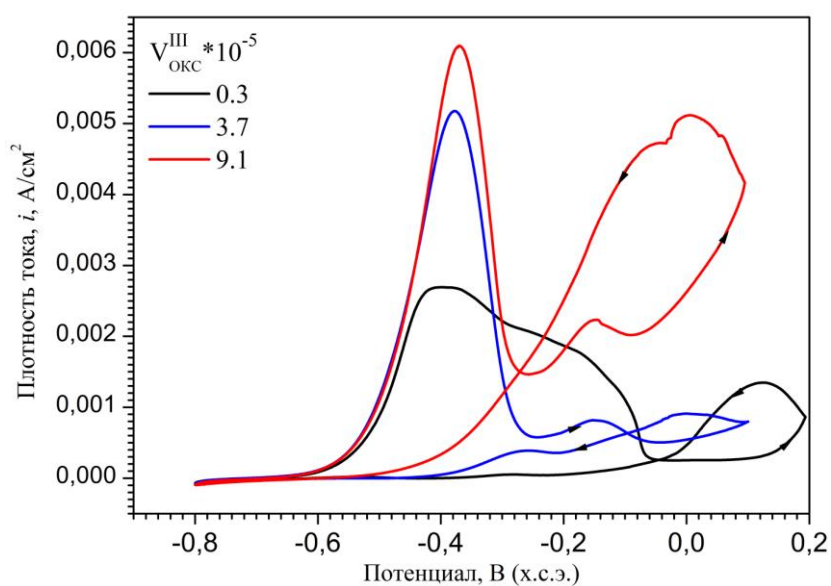


Рис. 20. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией NaCl 0.01 М (рН=6.0) со скоростью 0.01 В/с на образцах стали 20КТ с разным количеством оксидных включений 3-й группы, $V_{\text{окс}} * 10^{-5}$: № 5 – 0.3, № 11 – 3.7, № 9 – 9.14.

Таблица 17 – Основные характеристики вольтамперограмм, полученных на образцах стали 20КТ с разным количеством оксидных включений (третьей группы) (Ca,Mg)O*Al₂O₃

№	[O] _ш , ppm / V _{окс} * 10 ⁻⁵	КАНВ ₂ шм/мм ²	$i_{кор}^2$ мкА/см ²	Ск.корр, мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В	b_a , В	b_c , В
5	0.5 / 0.3	0.83	19	0.22	209	0.141	0.106	-0.079
11	6.7 / 3.7	8	18	0.21	507	-0.054	0.115	-0.067
9	16.6 / 9.1	13	24	0.28	2018	-0.089	0.104	-0.084

Анализ вольтамперограмм показал незначительное влияние количества оксидных включений на коррозионные параметры в области активного растворения от -0.65 до -0.35 В ($i_{кор}$, b_a). С увеличением загрязненности включениями скорость коррозии увеличивалась от 0.22 до 0.28 мм/год, при этом для всех изученных образцов наклон Тафеля b_a составлял 0.108±0.005 В. При потенциалах положительнее E_{max} , кривые имеют сложную форму с уширенной формой пика. Причиной уширения может быть различная кинетика растворения/пассивации для различных фрагментов поверхности электрода [141]. Эти различия, как правило, связаны с неустановившимися режимами измерений.

В пассивной области наблюдалось увеличение токов пассивации (i_{min}) с увеличением количества оксидных включений. Эта тенденция, а также ранняя репассивация, связана со снижением сопротивления коррозии при увеличении количества оксидных включений.

3.3 Исследование влияния сульфидных включений на коррозионное поведение стали 20КТ

Проведено исследование влияния включений сульфидов на коррозионное поведение стали 20КТ. Для этого в лабораторных условиях был выплавлен модельный сплав с повышенным количеством серы (0.048 %) на основе стали 20КТ. Химический состав модельного сплава соответствовал составу стали 20КТ (Приложение 1) за исключением содержания серы. Оценку влияния сульфидных включений на коррозионное поведение проводили на образцах стали 20КТ и модельного сплава.

Выплавку модельного сплава проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВ·А (рис. 21). В качестве шихты использовали сталь 20КТ (образец №5), массой 100 г. При выплавке

² Ток коррозии ($i_{кор}$) соответствует скорости коррозии: $A/m^2 = 1.17$ мм/год

сплава сверху через кварцевую трубочку добавляли в расплав сульфид железа массой 0.23 г. Плавку проводили в атмосфере аргона марки ВЧ, предварительно очищенном в колонках с гранулированными сорбентами: активированной окисью алюминия, никель-хромового катализатора, синтетического цеолита. Контроль температуры проводили при помощи Pt-PtRh термопары с точностью 15 градусов. Шихту загружали в печь, расплавляли (~30 мин) и выдерживали при температуре 1923 К в течение 30-40 мин. Охлаждение расплава проходило в атмосфере аргона в течение около 30 с, далее – на воздухе.

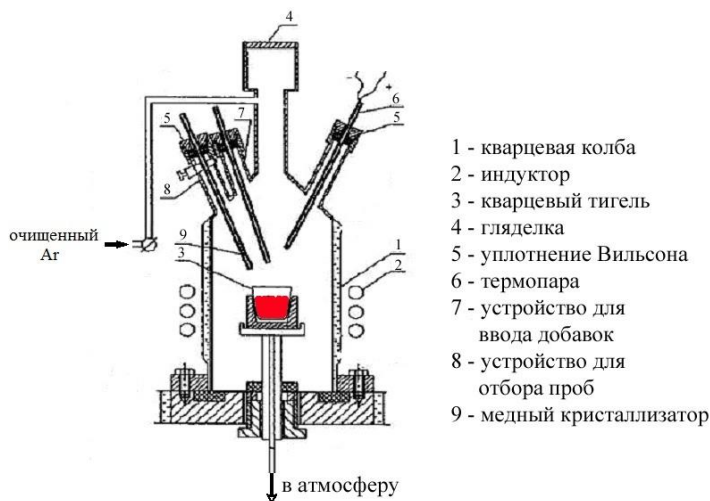


Рис. 21 Схема установки при выплавке модельного сплава.

Фото включений сульфидов в модельном сплаве представлены на рис. 22.

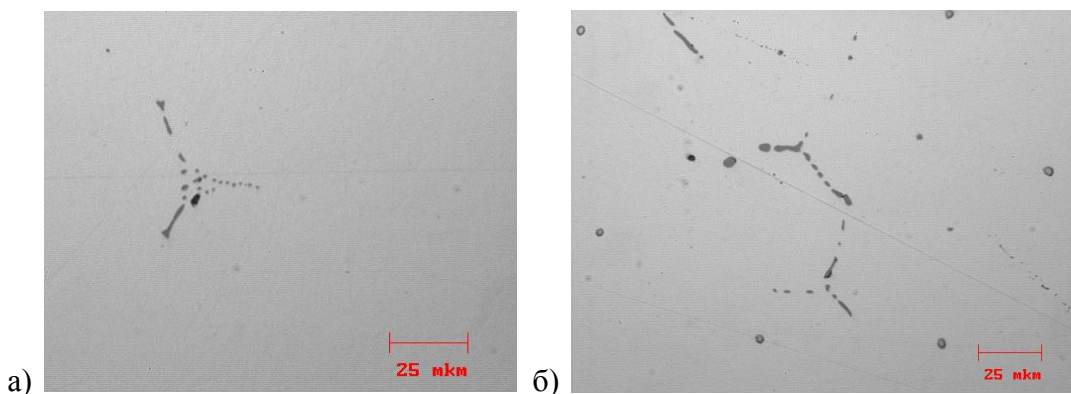


Рис. 22. Включения сульфидов в модельном сплаве №22.

Анализ шлифов (рис. 22) показал, что сульфидные включения расположены преимущественно по границам зерен. При помощи системы автоматического анализа изображения «Тhixomet» была рассчитана объемная доля включений сульфидов. Она составила $2.12 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 23 представлены результаты вольтамперометрических измерений образцов с различным содержанием серы литой структуры. Основные характеристики вольтамперограмм приведены в таблице 18.

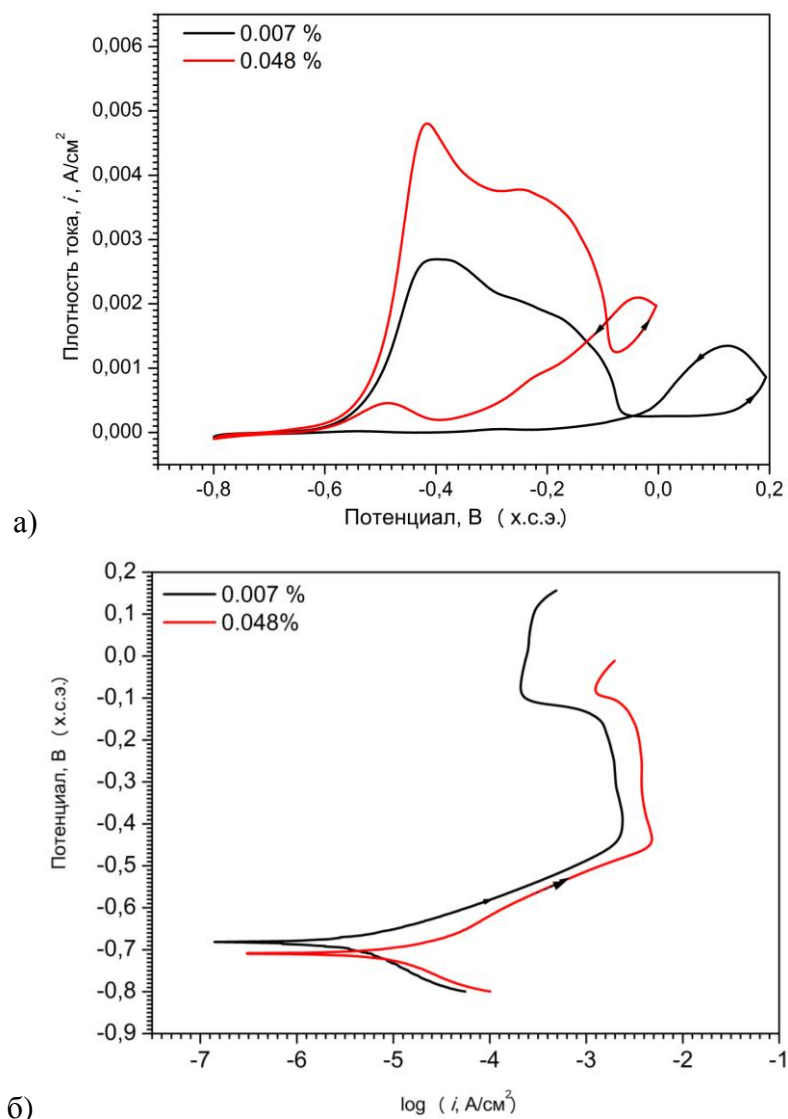


Рис. 23. Стабилизированные вольтамперограммы, последовательно измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией хлорида натрия 0.01 М (рН=6.0) со скоростью 0.01 В/с на образцах литой структуры №5 стали 20КТ и модельном сплаве №22 с разным содержанием серы: №5 – 0.007 %, №22 – 0.048 %.

Таблица 18 – Основные характеристики вольтамперограмм, полученных на образцах стали 20КТ и модельном сплаве

Образец	S, % масс.	$i_{корр}$, мкА/см ²	Ск.кorr, мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В	b_a , В	b_c , В
20КТ	0.007	19	0.22	209	0.141	0.106	-0.079
Мод. сплав	0.048	21	0.25	1250	-0.078	0.099	-0.079

Получено, что в области активного растворения ($-0.65 \div -0.35$ В) с повышением серы в металле наблюдается увеличение скорости коррозии, что подтверждается снижением наклонов Тафеля (b_a) для данных образцов (табл. 18). Для образца 20КТ характерна 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 (образец №22) приводит к ухудшению пассивации стали ($i_{min}=1250$ мкА/см²) и исчезновению области пассивации. Это свидетельствует об отсутствии замедления процессов коррозии в процессе эксплуатации из-за отсутствия защитной плёнки продуктов коррозии.

3.4 Исследование влияния микроструктуры на коррозионное поведение стали 20КТ

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) и закалка в воду.

Контроль температуры осуществлялся при помощи хромель-алюмелевой термопары Testo 735-1 с погрешностью 0.3 градуса.

Изображения исследуемых микроструктур стали 20КТ приведены на рис. 24.

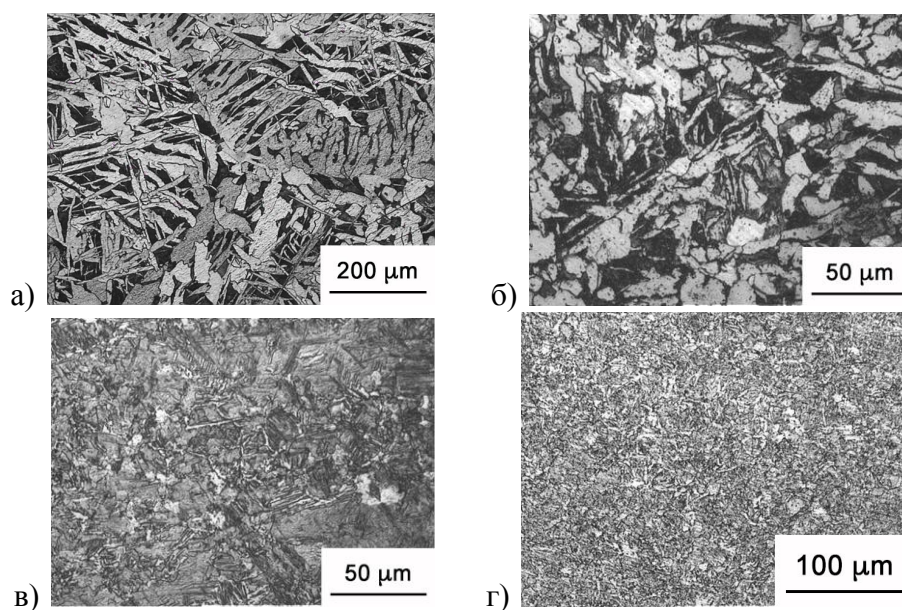


Рис. 24. Микроструктура стали 20КТ после различной термообработки (а-в) и готовой трубы (г): а – литая (феррито-перлитная); б – нормализация (феррито-перлитная); в – закалка (мартенситная); г – термомеханическая обработка (бейнитная).

Потенциал при разомкнутой цепи для образцов стали 20КТ литой видманштеттовой структуры составлял -0.673 В, феррито-перлитной – -0.667 В, мартенситной – -0.657 В. Аналогичная тенденция анодного сдвига потенциала при разомкнутой цепи наблюдалась и для модельного сплава: литая структура – -0.679 В, мартенсит – -0.670 В. Эти сдвиги связаны с измельчением структуры, повышением напряжения и/или содержанием углерода.

Вольтамперометрические измерения на образцах стали 20КТ, модельном сплаве после термической обработки и образцах от готовой трубы показали увеличение скоростей коррозии с измельчением структуры (табл. 19). Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, касающимися увеличения токов коррозии с увеличением количества перлита и мартенсита [136]. Аналогичное влияние режимов термообработки наблюдали и в пассивной области – плотности токов (i_{min}) увеличивались с измельчением структуры. Причем увеличение содержания серы в сплаве усиливает этот эффект (рис. 25). Потенциал, соответствующий завершению области пассивации (E_{min}), идентичен для образцов стали 20КТ с литой видманштеттовой, феррито-перлитной и бейнитной структурами. Катодное смещение E_{min} и более высокие значения i_{min} у образцов после закалки связаны с более высокой чувствительностью пассивной пленки к Cl^- -ионам, образовавшейся на мартенсите, по сравнению с другими микроструктурами [136]. В тоже время, более отрицательные значения E_{min} и более высокие значения i_{min} , измеренные на модельном сплаве независимо от термообработки, указывают на более низкие защитные свойства защитной пленки. Эти факторы подтверждают критическую роль влияния сульфидных включений на стабильность пассивной пленки. В то же время, в сочетании с более высокими токами коррозии в пассивной области, эти факты подтверждают более низкие защитные свойства пассивной пленки, сформированной на мартенсите.

Снижение скорости коррозии и плотности тока i_{min} у готовой трубы, по сравнению с остальными образцами стали 20КТ, связано с применением отпуска металла на завершающей стадии термомеханической прокатки в заводских условиях.

Таблица 19 – Основные показатели вольтамперограмм, снятых на образцах стали 20КТ и модельном сплаве

Образец	Микро-структура	$i_{корр}$, мкА/см ²	Ск.корр., мм/год	i_{min} , мкА/см ²	E_{min} , В	b_a , В	b_c , В
20КТ	литая Ф+П	19	0.22	209	0.141	0.106	-0.079
	Ф+П	21	0.25	266	0.138	0.103	-0.106
	мартенсит	28	0.33	290	0.129	0.092	-0.162
	бейнит	17	0.20	183	0.154	0.098	-0.087
Модел. сплав	литая Ф+П	21	0.25	1250	-0.078	0.099	-0.079
	мартенсит	32	0.37	1814	-0.098	0.106	-0.131

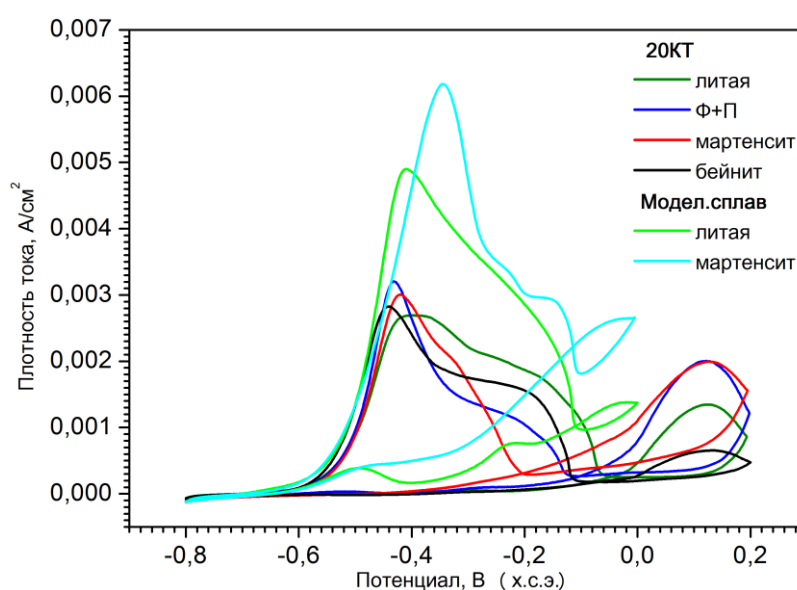


Рис. 25. Стабилизированные вольтамперограммы, измеренные в 0.1 М ацетатном буферном растворе с концентрацией NaCl 0.01 М (рН=6.0) на стали 20КТ и модельном сплаве после различной термообработки

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

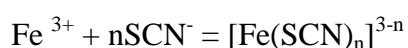
3.5 Оценка правильности электрохимических измерений

С целью проверки результатов электрохимических измерений 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.

Спектрофотометрический метод количественного анализа основан на переводе определяемого компонента в поглощающее свет соединение, концентрацию которого устанавливают путем измерения светопоглощения.

Железо (III) (в отличие от железа (II)) в кислой среде образует с роданид-ионами в зависимости от их концентрации ряд комплексных соединений различного состава, отличающихся сравнительно малой устойчивостью. Интенсивность окраски (красный цвет) комплексных соединений пропорциональна концентрации железа (III):



В растворе могут существовать и сосуществовать комплексные ионы с координационным числом от 1 до 6 [142].

Для получения воспроизводимых результатов при фотометрических определениях Fe(III) необходимо соблюдать равенство концентраций роданид-ионов в исследуемых и стандартных растворах и поддерживать определенную кислотность раствора. Для этого часто используют кислые растворы, содержащие большой избыток роданида (при этом в растворе преимущественно образуется комплексный ион $[\text{Fe}(\text{SNC})_4]^-$). В этих условиях светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера в большом интервале концентраций железа.

Кислотность раствора должна быть таковой, чтобы предотвратить гидролиз железа (III), не понизив концентрацию роданид-иона, необходимого для образования комплексного соединения. В качестве окислителя чаще всего используют азотную кислоту.

Поскольку ионы роданида могут восстанавливать Fe(III), окраска образующихся комплексов малоустойчива, и измерять светопоглощение раствора необходимо в течение 40 минут после добавления роданида. Стабилизировать комплекс роданида железа $\text{Fe}(\text{SNC})_3$ можно эфирами и спиртами. В данном случае комплекс стабилизировали эфиром.

Чувствительность метода составляла 0.05-2.0 мг/л.

Раствор роданида натрия концентрацией 1.5 М готовили растворением 12.31 г вещества в 100 мл воды.

Растворение образцов проводили следующим образом. Образцы были запрессованы в бакелит и изготовлены шлифы по методике, описанной в разделе 2.2.1. Для исключения затекания раствора, границы рабочей поверхности были изолированы апьезоном. Площадь рабочей поверхности составляла 0.8-3.2 см². Образцы помещали в

1000 мл 0.1 М ацетатного буферного раствора с 0.01 М NaCl на 14 суток. Периодически после интенсивного перемешивания раствора в течение 1-3 мин на магнитной мешалке проводили отбор проб объемом 15 мл. Затем, к 5 мл пробы добавляли 10 мл 1 М азотной кислоты (HNO₃) и нагревали при температуре около 75°C до растворения мути (1.5-3 ч). Далее раствор охлаждали и выдерживали в течение 1-12 ч. К остывшему раствору добавляли 5 мл свежеприготовленного 1.5 М роданида натрия (NaSCN) и доводили дистиллированной водой до 50 мл.

Из полученного раствора отбирали трижды по 5 мл, причем в две пробы делали добавки по 20 (30) и 50 мкл свежеприготовленного раствора 2 мкМ FeCl₃ (разбавлением 0.02 М раствора). К каждой пробе добавляли по 3 мл эфира и энергично перемешивали не менее 30 с. Оптическую плотность в эфирном слое определяли в максимуме при 502 нм (A=0.02-0.80).

Контрольная градуировка проведена на растворах $1 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ М Fe (III) в 0.1 М ацетатном буферном растворе (рис. 26). Линейность наблюдалась в диапазоне $8 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ М Fe(III).

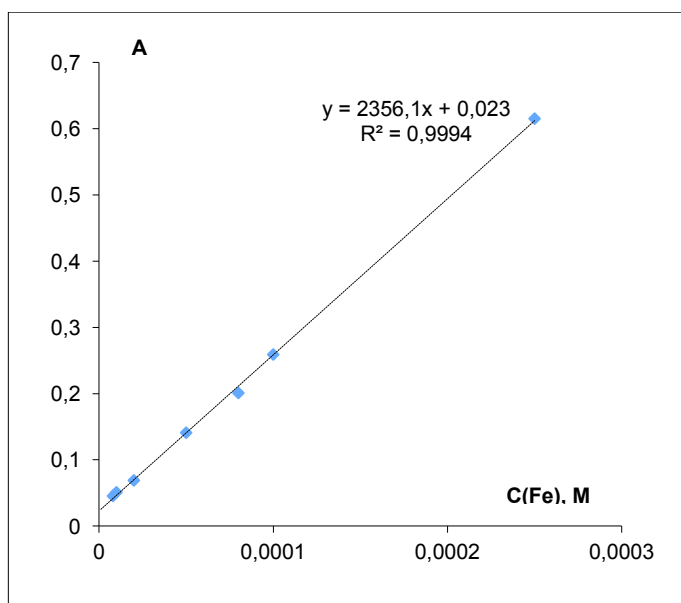


Рис. 26. Контрольная градуировка 0.1 М ацетатного буферного раствора с различным содержанием Fe(III) ($1 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ М) в координатах оптическая плотность (A) – концентрация Fe(III).

Определение концентрации растворенного железа методом спектрофотометрии проведено на образцах стали марки 20КТ (№5) с разными структурами – литой видманштеттовой, феррито-перлитной и мартенситной; и модельном сплаве с содержанием серы 0.048% масс. мартенситной структуры. Внешний вид образцов стали

20КТ после 14 дней эксперимента представлен на рис. 27. Отсутствие продуктов коррозии рыжего цвета на некоторых образцах (рис. 27 а, в) связано с их естественным отслаиванием в процессе вынимания образцов из раствора.

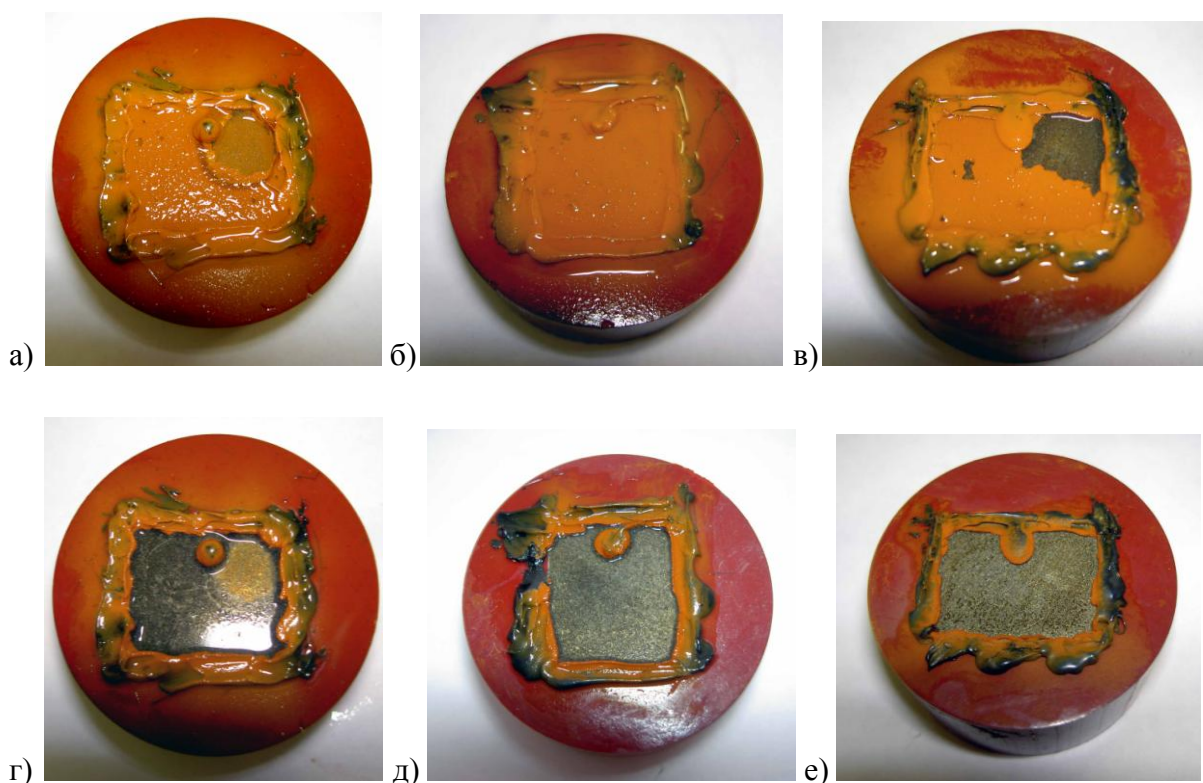


Рис. 27. Образцы стали 20КТ после 14 дней бестоковой коррозии с пленкой продуктов коррозии (а, б, в) и без (г, д, е).

Проведено сравнение скоростей коррозии, определенные методом экстраполяции Тафеля линейных участков поляризационных кривых и коррозией образцов в рабочем буферном растворе. Поскольку эксперименты на растворение проведены на воздухе, следует иметь ввиду возможные различия в природе катодных процессов (протекание кислородной деполяризации вместо водородной) и учитывать некоторые изменения плотностей тока.

На начальной стадии коррозии (первые 48 ч) наблюдался интенсивный рост концентрации железа в растворе. По результатам анализа концентраций железа в растворах рассчитаны наклоны, характеризующие интенсивность растворения образцов стали 20КТ с разными структурами – литой видманштеттовой, феррито-перлитной и мартенситной; и модельном сплаве с мартенситной структуры ($\text{мкМ}/(\text{л}\cdot\text{см}^2\cdot\text{ч})$): 0.226, 0.335, 0.364, 0.511 соответственно. Интенсивность растворения для перечисленных образцов соответствует скоростям коррозии ($\text{мм}/\text{год}$) 0.14, 0.21, 0.23, 0.32, значения

которых хорошо согласуются со скоростями коррозии, полученными методом экстраполяции Тафеля (табл. 19, рис. 28).

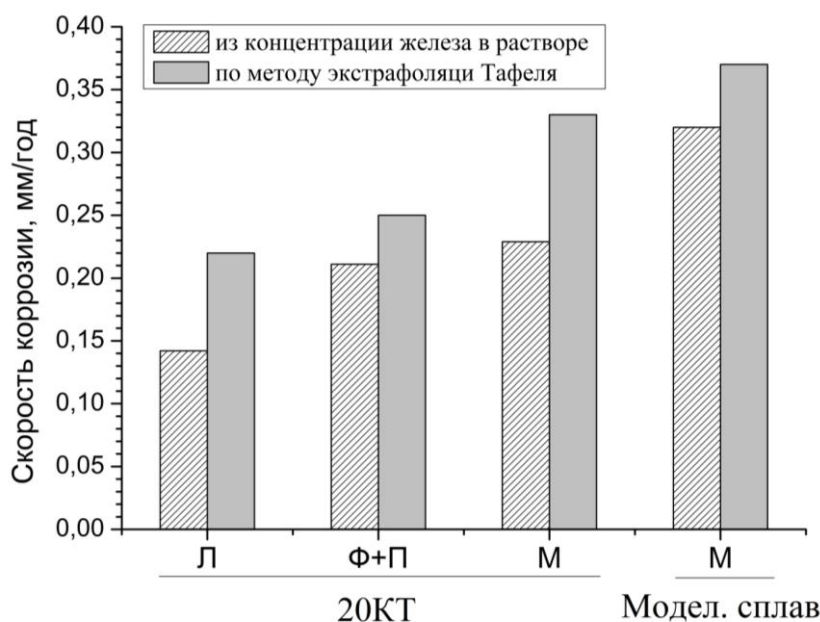


Рис. 28. Скорости коррозии образцов в 0.1 М ацетатном буферном растворе с 0.01 М NaCl, определенные из концентраций ионов железа в коррозионном растворе и из вольтамперограмм, полученных для образцов стали 20КТ и модельного сплава с разной микроструктурой: Л – литая видманштеттова, Ф+П – феррито-перлитная, М - мартенситная.

После двух дней эксперимента на поверхности образцов начала нарастать пленка продуктов коррозии, что усложнило пробоотбор и снизило точность анализа, а растворение образца замедлилось. Концентрация ионов железа в растворе по истечении 75 ч составляла 20-80 мкМ/(л·см²) (рис. 29). Эти величины хорошо коррелируют со значениями токов в пассивной области (i_{min}) (табл. 19) и также показывают увеличение скоростей коррозии для закаленных образцов. Сравнение содержания железа в растворе после 75 ч эксперимента с токами в пассивной области (i_{min}) представлено на рис. 29.

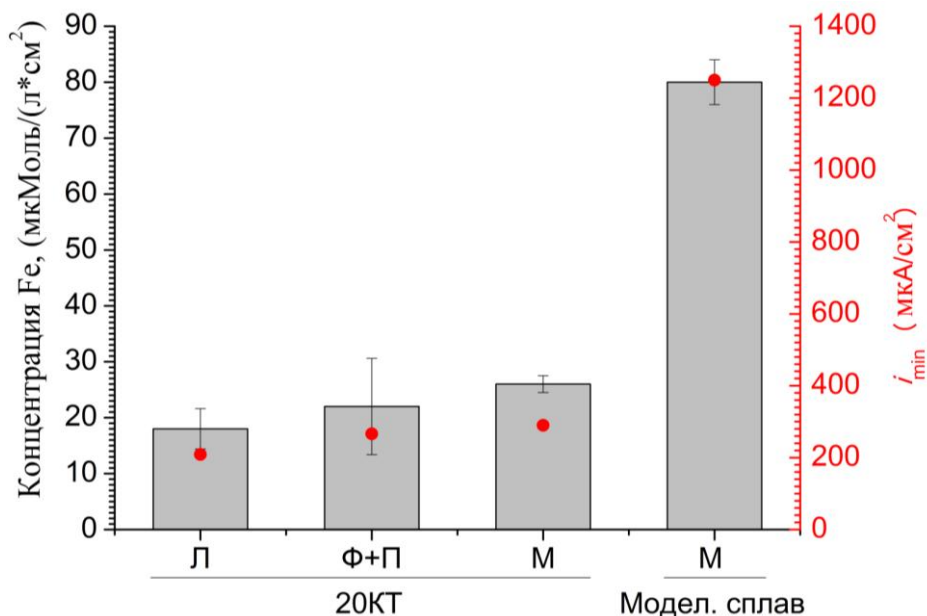


Рис. 29. Концентрация ионов железа после 75 ч выдержки исследуемых образцов в 0.1 М ацетатном буферном растворе с 0.01 М NaCl и значения плотностей (i_{min}), определенных из вольтамперограмм в пассивной области в образцах стали 20КТ и модельном сплаве с разной микроструктурой: Л – литая, Ф+П – феррито-перлитная, М – мартенситная.

Таким образом, после 75 ч выдерживания образцов в рабочем растворе получено, что концентрация железа в растворе увеличивается в ряду микроструктур: литая видманштеттова → феррито-перлитная → мартенситная. Подобная тенденция у образцов модельного сплава сохранилась. Данные результаты показывают наибольшее негативное влияние серы на коррозионные процессы по сравнению с изменением структуры.

Независимый контроль толщины растворенного слоя, проведенный с помощью оптического микроскопа на поперечном сечении образца, подтвердил правильность расчетов на основании результатов измерений концентрации растворенного железа. Как видно из рис. 30, глубина прокорродированного слоя образца модельного сплава с мартенситной структурой, измеренная методом оптической металлографии, после 340 ч эксперимента составляет ~10 мкм. Конечная концентрация железа в растворе того же образца составляет 80-100 мкМ/(л·см²), что соответствует растворению 0.09-0.11 мкМ для образца площадью 2 см². При плотности железа 7.8 г/см³, расчетная (по закону Фарадея) глубина коррозии составляет 12-14 мкм, что соответствует данным оптической микроскопии.

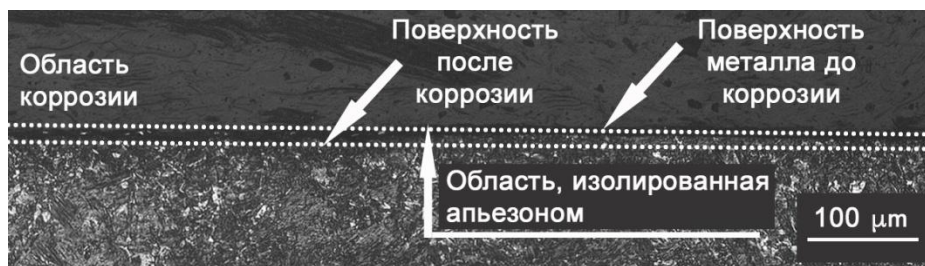


Рис. 30. Микроструктура поперечного среза модельного сплава с мартенситной структурой после 340 ч пребывания в 0.1 М ацетатном буферном растворе с 0.01 М NaCl.

3.6 Выводы по Главе 3

1. Разработана методика оценки коррозионного поведения трубной стали 20КТ методом циклической вольтамперометрии. Подобраны режимы измерений и концентрация хлоридов в рабочем буферном растворе.
2. Предложен метод проверки корректности автоматической компенсации при электрохимических измерениях в водных растворах и грунтах.
3. Электрохимические измерения показали 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, характеризующей поведение металла в процессе эксплуатации. Установлено более негативное влияние сульфидных включений по сравнению с оксидными.
4. 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: литая видманштеттова (феррито-перлитная) → феррито-перлитная → мартенситная. При увеличении содержания сульфидных включений в металле данный эффект усиливается.
5. Проведена оценка правильности вольтамперометрических измерений сравнением с результатами спектрофотометрических определений растворенного железа, данными оптической микроскопии поперечных шлифов образцов после экспериментов и расчетами.

Глава 4 Анализ и корректировка технологии внепечной обработки трубной стали 20КТ на ОАО «Волжский трубный металл»

В настоящее время внепечная обработка является обязательным этапом в процессе получения качественной трубной стали. Задачами внепечной обработки являются глубокое раскисление стали, удаление вредных примесей, главным образом серы и фосфора, дегазация, модифицирование неметаллических включений и их удаление в шлак, выравнивание химического состава и температуры перед разливкой.

Одним из основных процессов, оказывающих важное влияние на металлургическое качество стали, является процесс раскисления. При раскислении в металл добавляют раскислители, которые связывают растворенный в металле кислород в прочные оксиды. Образовавшиеся оксиды – оксидные неметаллические включения – всплывают и удаляются из стали в шлак во время внепечной обработки и продувки расплава инертным газом. Конечное содержание кислорода в металле, состав и морфология неметаллических включений определяется составом, количеством, последовательностью и способом введения раскислителей в расплав. Присутствующие в стали оксидные неметаллические включения в большинстве случаев являются продуктами раскисления.

Известно, что при раскислении трубной стали алюминием происходит образование недеформируемых включений Al_2O_3 , которые служат очагами зарождения трещин при эксплуатации труб и способствуют развитию коррозионных процессов. При использовании периклазуглеродистой футеровки ковшей также образуются магниевые шпинели. Использование комплексного раскисления трубных сталей с присадками кальция привело к модифицированию включений Al_2O_3 и образованию жидких включений алюминатов кальция и магния сложного состава. В дальнейшем данные типы включений были названы коррозионно-активными. Контроль их количества в трубах осуществляется на многих заводах нашей страны.

Помимо улучшения чистоты металла по оксидным неметаллическим включениям, модифицирование включений позволяет предотвратить зарастание шибберных затворов, разливочных и погружных стаканов-дозаторов на машинах непрерывного литья.

4.1 Технология выплавки стали 20КТ на ОАО «ВТЗ»

Одним из предприятий, выплавляющих трубную сталь марки 20КТ является ОАО «Волжский трубный завод». Технология выплавки стали 20КТ заключалась в

выплавке полупродукта в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) и внепечной обработкой на установке ковш-печь и VD-вакууматоре с последующей разливкой на машине непрерывного литья (МНЛЗ).

На установке ковш-печь для доведения до необходимого химического состава добавляли ферросилиций марки ФС65, ферросиликомарганец марки ФСМн17 и феррованадий марки ФВ50. Раскисление на данном этапе проводили алюминием, наведение шлака – известью.

Удаление включений переводом их в шлак происходило при вакуумировании. Также на установке вакуумирования решался вопрос удаления водорода из расплава.

На ОАО «ВТЗ» часть плавок проводили с использованием раскисления алюминием. При этом дополнительно добавляли проволоку с наполнителем из силикокальция марки СК30 совместно с алюминием после вакуумирования. Далее следовала продувка аргоном в течение 2-6 мин. Затем металл передавался на разливку. На рис. 31 показана схема технологии выплавки стали 20КТ и этап применения СК30 вместе с алюминиевой проволокой.

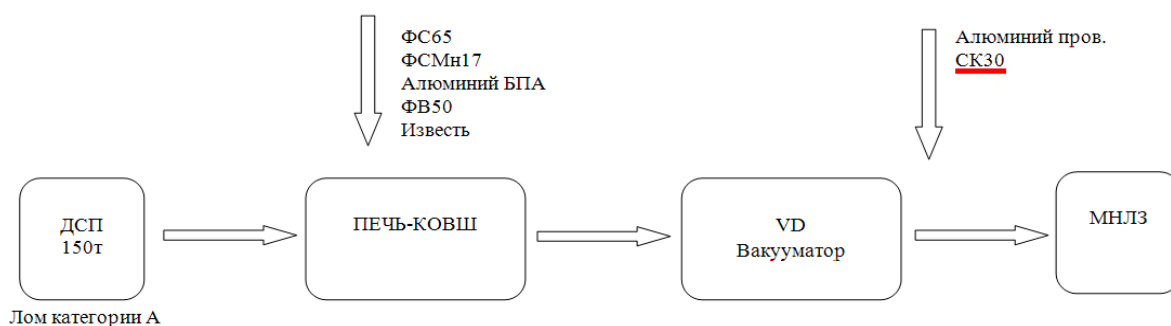


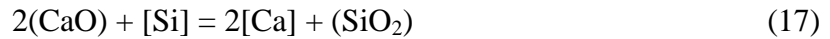
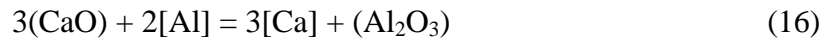
Рис. 31. Технология выплавки стали 20КТ с применением проволоки СК30

Добавление силикокальция проводилось с целью модифицирования включений в мелкие жидкие частицы, легко удаляемые в шлак. Мелкие жидкие модифицированные включения алюминатов кальция способствуют предотвращению зарастания погружного стакана-дозатора. Однако при определенных условиях кальций может восстанавливаться из шлака и переходить в расплав. Дальнейший термодинамический расчет позволит оценить количество восстановленного кальция.

4.2 Термодинамический расчет количества восстановленного кальция из шлака

После выпуска из дуговой печи на установке ковш-печь наводился основной шлак следующего состава (% масс.): $\text{CaO} = 48.06$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30.73$, $\text{SiO}_2 = 10.52$, $\text{MgO} = 7.61$, $\text{MnO} = 0.09$, $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0.95$. Восстановление CaO из шлака с последующим

переходом кальция в расплав термодинамически возможно алюминием, кремнием и углеродом по следующим реакциям:



Константы равновесия реакций (16-18) описывают уравнениями 19-21:

$$K_{Al} = \frac{a_{Ca}^3 a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 a_{CaO}^3} \quad (19)$$

$$K_{Si} = \frac{a_{Ca}^2 a_{SiO_2}}{a_{CaO}^2 a_{Si}} \quad (20)$$

$$K_C = \frac{a_{Ca} P_{CO}}{a_{CaO} a_C} \quad (21)$$

где a – активность компонентов, P_{CO} – давление газа над расплавом.

Энергия Гиббса ΔG° для каждой реакции равна следующим значениям соответственно: $\Delta G^\circ_{Al} = -683300 + 565,7T$; $\Delta G^\circ_{Si} = -257164 + 340,65T$; $\Delta G^\circ_C = 148697 + 16,04T$. Соотношение константы равновесия и энергии Гиббса представляется уравнением (22):

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (22)$$

где $R=8.31$ – универсальная газовая постоянная, $T=1873$ К – температура.

Согласно уравнению (22) расчетные значения констант равновесия (19-21) для реакций (16-18) составляют $3,173 \cdot 10^{-11}$; $2,358 \cdot 10^{-11}$; $1,03 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Из значений констант равновесия (19-21) выражаем активность кальция для каждой реакции (16-18):

$$a_{Ca} = \sqrt[3]{\frac{K a_{Al}^2 a_{CaO}^3}{a_{Al_2O_3}}} \quad (23)$$

$$a_{Ca} = \sqrt{\frac{K a_{CaO}^2 a_{Si}}{a_{SiO_2}}} \quad (24)$$

$$a_{Ca} = \frac{K a_C a_{CaO}}{P_{CO}} \quad (25)$$

Расчет коэффициентов активности алюминия, кремния и углерода проводили по формуле:

$$a_j = [j]f_j, \quad (26)$$

где $[j]$ – содержание компонента в расплаве, %.

f_j – коэффициент активности j -компонента.

Коэффициенты активности рассчитывали с учетом параметров взаимодействия:

$$\lg f_j = \sum_{i=1}^n [i]e_j^i, \quad (27)$$

где $[i]$ – содержание компонента в расплаве, %.

e_j^i – параметр взаимодействия первого порядка.

Химический состав стали во время внепечной обработки (% масс.): C=0.21, Si=0.21, Mn=0.44, Ni=0.11, P=0.008, S=0.006, Cu=0.19, Cr=0.15, Al=0.03, V=0.033, Mo=0.02, W=0.01, Nb=0.009, Ca =0.002.

В таблице 20 представлены значения параметров взаимодействия, используемые в дальнейших расчетах, соответственно.

Таблица 20 – Параметры взаимодействия первого порядка [143]

j	i							
	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cu	Cr
C	12.76	9.7	-1.88	2.37	6.94	6.21	4.06	-4.84
Si	9.65	12.34	-3.28	1.15	11.9	9.1	3.64	0.007
Al	5.27	6.94			4.64	5.02		

Продолжение таблицы 20

j	i					
	Al	V	Mo	W	Nb	Ca
C	5.28	-6.2	-6.1	-6.51	-23.19	-15.65
Si	6.94	5.32	929.8			-10.55
Al	5.28					-7.34

Результаты расчетов количества поступившего кальция в расплав представлены в таблице 21. Анализ таблицы показал, что наибольшее количество кальция может поступить в процессе вакуумирования при восстановлении CaO углеродом.

Таблица 21 – Источники поступления кальция в сталь при внепечной обработке

Источники поступления Ca в сталь	Количество Ca, %(масс.)*10 ⁻⁴
Восстановление CaO углеродом из шлака при P _{co} = 0.1 атм	10.0
Восстановление CaO алюминием из шлака	4.6
Восстановление CaO кремнием из шлака	0.33

4.3 Результаты контроля чистоты стали 20 КТ методом ФГА

Использование двух способов раскисления трубной стали марки 20КТ на ОАО «ВТЗ» приводило к различной загрязненности металла неметаллическими включениями. Контроль чистоты по включениям на заводе проводили металлографическим методом по ГОСТ 1778-70 и методике определения КАНВ. Поэтому актуальным являлось использование экспресс-методики контроля чистоты по неметаллическим включениям для корректировки технологии внепечной обработки выплавленного металла с применением метода ФГА. После обработки данных ФГА было получено содержание кислорода в идентифицированных оксидных включениях. При анализе образцов методом ФГА оксидные включения условно были разделены на **три группы**, соответствующие классификации, принятой в металлографии:

- 1) силикаты – включения, с высоким содержанием SiO_2 (>60 %);
- 2) алюминаты – включения с высоким содержанием Al_2O_3 (>40 %);
- 3) алюмосиликаты кальция $(\text{Al,Ca})_x\text{O}_y$ (включения с высоким содержанием Al_2O_3 и CaO (>40 % и >20 % соответственно)), и магневая шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Исследования чистоты металла по оксидным неметаллическим включениям проведены на образцах промышленных плавов ОАО «Волжский Трубный Завод» трубной стали 20КТ с различными способами раскисления, отобранные как от непрерывно литых заготовок (НЛЗ), так и от готовых труб. Часть плавов трубной стали 20КТ было проведено с применением проволоки с наполнителем в виде силикокальция марки СК30 (образцы № 9-21), часть – без применения СК30 (образцы № 1-8).

Химический состав СК30, (% масс.): Ca = 30, Si = 50, Al до 3.5, C = 0.5, P = 0.02.

Первым этапом эффективности применения метода ФГА было проведение оценки влияния пробоотбора на результаты ФГА на образцах четырех плавов стали 20КТ, отобранных от непрерывно литых заготовок (НЛЗ) и от готовых труб. Сравнительная оценка результатов ФГА показана на рис. 32.

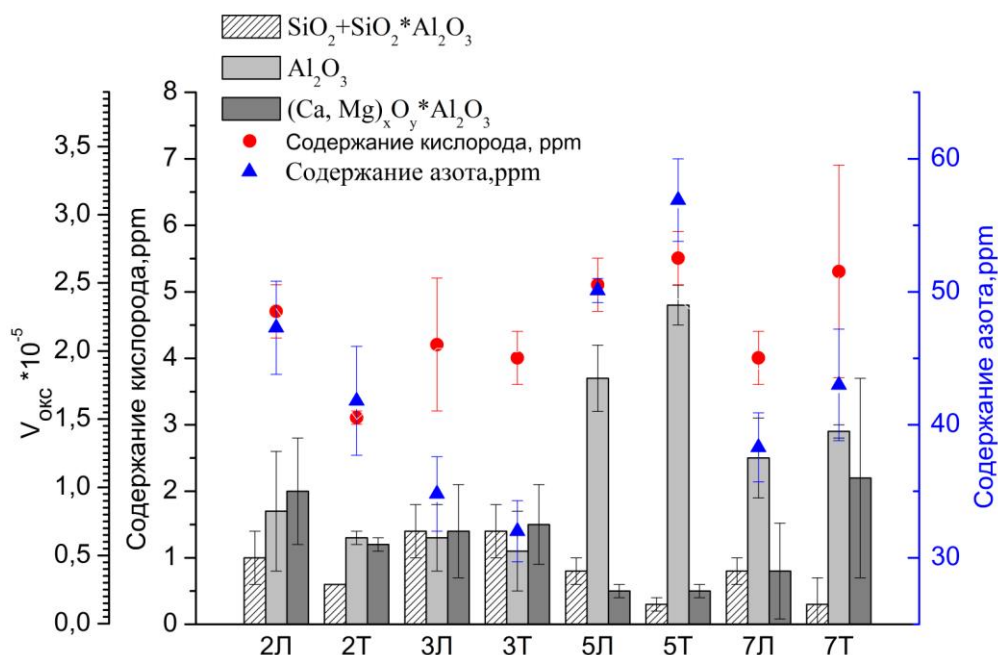


Рис. 32. Содержание кислорода общего (точки) и в различных типах оксидных включений (столбцы) в образцах стали №№ 2, 3, 5, 7 марки 20КТ, отобранных от НЛЗ (Л) и трубы (Т), выплавленных без применения СК30.

Получено, что тип и количество оксидных включений у НЛЗ и трубы в образцах, отобранных от каждой плавки идентично в пределах ошибки определения. Полученные данные свидетельствуют, что с методической точки зрения, возможно проводить отбор проб для оценки чистоты металла по оксидным неметаллическим включениям как от НЛЗ, так и от трубы. Это позволяет упростить пробоотбор в условиях предприятия и использовать металл для контроля методом ФГА, отобранный от НЛЗ. Далее в работе представлены результаты ФГА образцов, отобранных от НЛЗ.

Вторым этапом исследованный был анализ двух технологий внепечной обработки трубной стали 20 КТ на чистоту по оксидным включениям. Использование двух разных способов раскисления металла – с применением модифицирования металла силикокальцием и без его использования перед разливкой – влияет на состав и количество включений.

На рис. 33 показаны результаты ФГА образцов стали 20КТ, выплавленных по двум технологиям: №№ 1-8 без добавления проволоки с наполнителем СК30, №№ 9-21 – с применением комплексного раскисления.

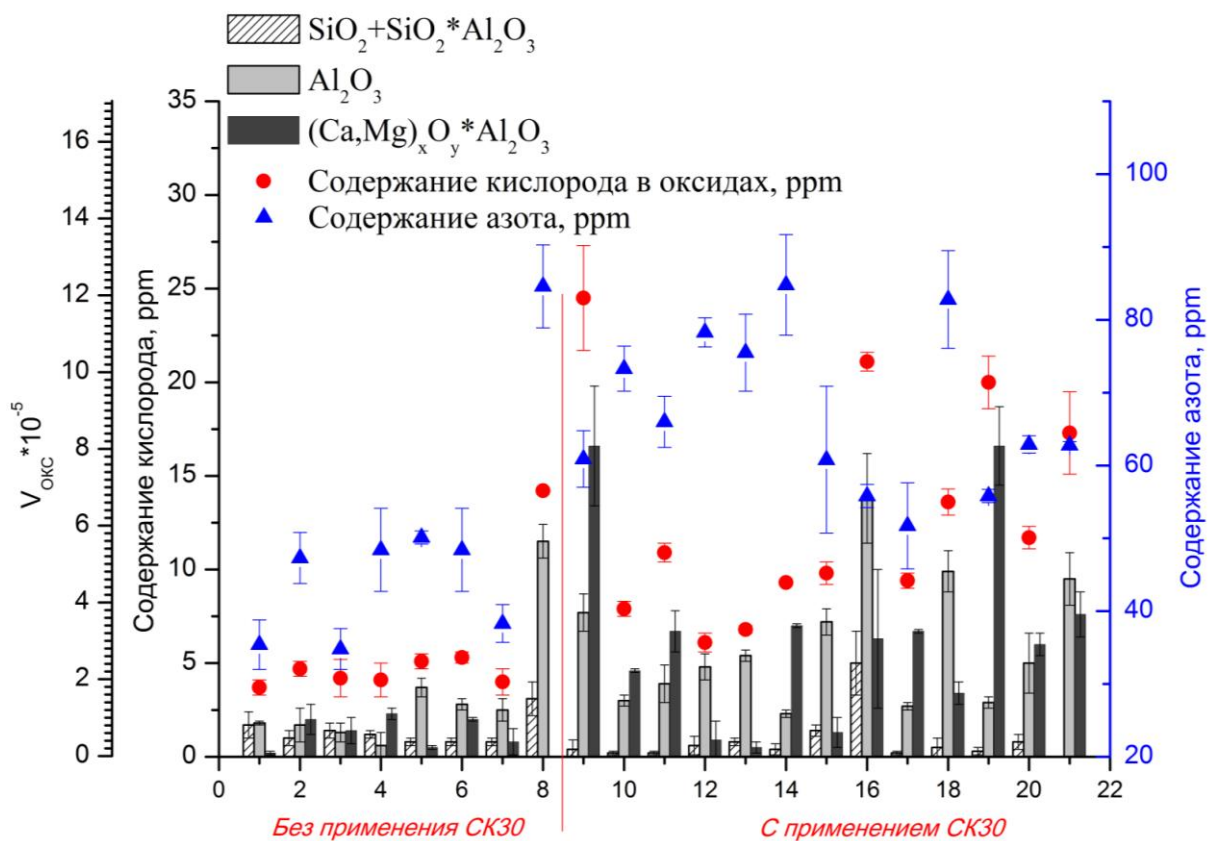


Рис. 33. Сравнение оксидных включений образцов стали 20КТ, отобранных от НЛЗ, выплавленных по двум технологиям: образцы №1-8 без применения СК30, образцы №9-21 с применением СК30. Точка - общее содержание кислорода.

Анализ металла, выплавленного по технологии с применением СК30 проволоки показал значительно худшие результаты по загрязненности металла оксидными включениями ($V_{\text{окс}} 5.0-11.7 \cdot 10^{-5}$), чем металла, выплавленного без её использования ($V_{\text{окс}} 1.5-2.6 \cdot 10^{-5}$). Из рисунка 33 видно, что количество оксидных включений, главным образом алюмосиликатов, алюминатов, шпинелей и алюминатов кальция в образцах № 9-21 выше, чем в № 1-8. Проволоку с наполнителем СК30 вводили после вакуумирования перед подачей металла на разливку, что приводило к модифицированию включений корунда. Известно [144], что для удаления вновь образовавшихся крупных включений в жидком металле необходимо минимум 15-20 минут. В условиях ОАО «ВТЗ» продувка аргоном после ввода силикокальциевой проволоки осуществляется от 2 до 6 минут, что, по полученным результатам, являлось недостаточным для удаления включений в шлак. В технологии выплавки, в которой не использовали раскисление СК30, видно, что содержание кислорода и включений стабильно и составляет 3-5 ppm, в то время как в образцах № 9-21 общее содержание кислорода варьируется в пределах 6-25 ppm.

Аналогичные результаты были получены при выплавке трубной стали марки 09ГСФ [145]. Добавление силикокальция незадолго до разливки приводило к увеличению количества НВ на основе СаО и СаS, в том числе строчечных. Показано отрицательное влияние данных типов включений на коррозионную стойкость металлопроката из указанной стали.

Отмечен значительный разброс значений содержания азота в исследуемых образцах, что указывает на нестабильность технологии и влиянии процессов вторичного окисления стали.

На основе полученных результатов исследования образцов была проведена корректировка технологии внепечной обработки на ОАО «ВТЗ» стали 20КТ:

- регламентировано количество вводимого количества силикокальция;
- регламентировано время и интенсивность продувки аргоном металла в ковше после введения силикокальция.

4.4 Сравнительная оценка количества оксидных включений, определенных по методам ФГА и металлографии

Проведено сопоставление количества оксидных включений третьей группы $((Ca, Mg)_x O_y \cdot Al_2 O_3)$, полученные методами ФГА и оптической металлографии определения КАНВ, разработанной сотрудниками ЦНИИчермет.

В лаборатории ОАО «ВТЗ» было определено количество коррозионно-активных неметаллических включений образцов стали 20КТ плавок №1-21 по методике определения КАНВ. Результаты определения количества КАНВ в исследуемых образцах представлено в таблице 22.

Таблица 22 – Количество КАНВ в исследуемых образцах стали 20КТ, шт/мм² (данные представлены ОАО «ВТЗ»).

№ образца	Применение СК30	НЛЗ		Труба	
		КАНВ _{1,шт/мм²}	КАНВ _{2,шт/мм²}	КАНВ _{1,шт/мм²}	КАНВ _{2,шт/мм²}
1	Нет	0.14	0.35		
2	Нет	0.15	0.21	0.24	0.66
3	Нет	0.29	0.42	0.28	0.79
4	Нет	0.52	1.08		
5	Нет	0.00	0.83	0.15	0.54
6	Нет	0.03	1.29		
7	Нет	0.04	0.58	0.59	0.79
8	Нет	0.31	0.22		
9	Да	10	3		
10	Да	4	2		
11	Да	3	5		
12	Да	1	7		
13	Да	1	1		
14	Да	0	2		
15	Да	4	10		
16	Да	0	1		
17	Да	0	0		
18	Да	0	1		
19	Да	1	4		
20	Да	2	2		
21	Да	2	4		

На рисунке 34 проведено сопоставление объемной доли оксидных включений третьей группы ((Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃), полученных на образцах стали 20КТ методом ФГА, условно отнесенных к КАНВ, и количества КАНВ, определенное металлографическим методом.

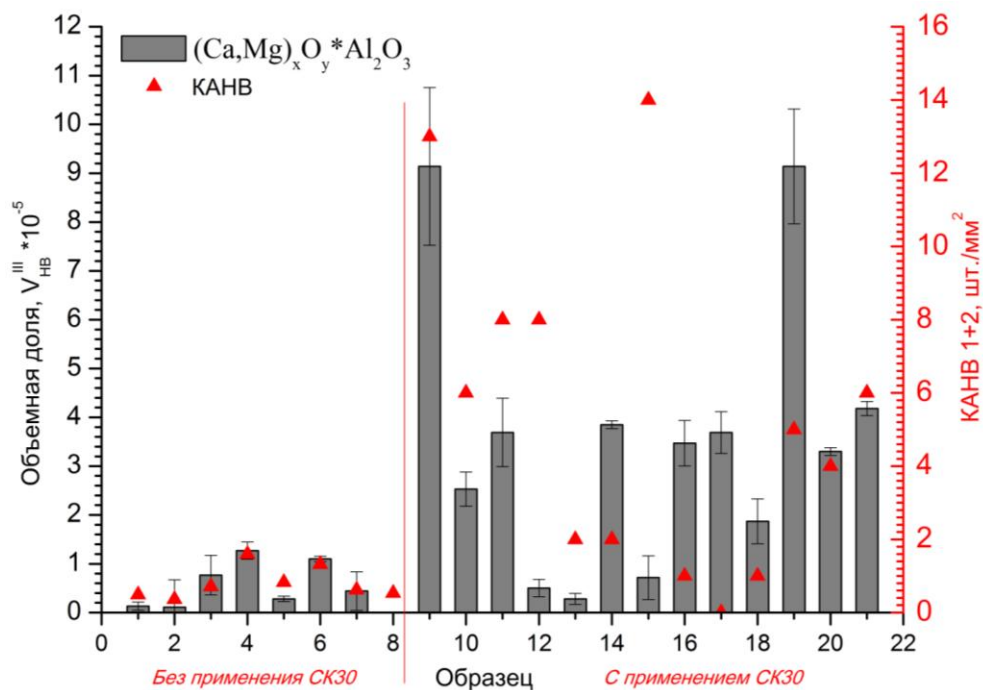


Рис. 34. Сравнение объемной доли оксидных включений третьей группы ((Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃) и общего числа КАНВ 1 и 2 типов в образцах стали 20КТ № 1-21 (№№1-8 с СК30, №№ 9-21 без СК30).

Получено, что результаты согласуются при малом количестве включений третьей группы. В образцах №1-8, выплавленных по технологии с использованием алюминия в качестве раскислителя, отмечается низкое содержание кислорода во включениях третьей группы (0-2.2 ppm), что соответствует объемной доле (0-1.3)*10⁻⁵, а также КАНВ двух типов (0.4-1.6 шт./мм²). Однако при использовании технологии модифицирования включений (образцы №9-21), увеличивается количество включений (Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃ и отмечается расхождение результатов ФГА и металлографии. В образцах №9-21 объемная доля включений третьей группы составляет (0.3-9.14)*10⁻⁵ (0.9-16.6 ppm кислорода), а количество КАНВ двух типов – 0-14 шт./мм².

Следовательно, результаты, полученные при помощи ФГА и методом оптической металлографии, согласуются при малом количестве включений третьей группы (плавки 1-8). Однако при увеличении количества включений (Al,Ca)_xO_y*Al₂O₃ отмечается расхождение результатов (плавки 9-21). Это может быть связано с более высокой точностью метода газового анализа по сравнению с методом металлографии.

Таким образом, нормативная допустимая предельная загрязненность КАНВ количеством не более 2 шт./мм² соответствует объемной доле оксидных включений (Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃, полученной методом ФГА, (0.2-1.3)*10⁻⁵ что соответствует 0.2-2.2 ppm кислорода.

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. 35).

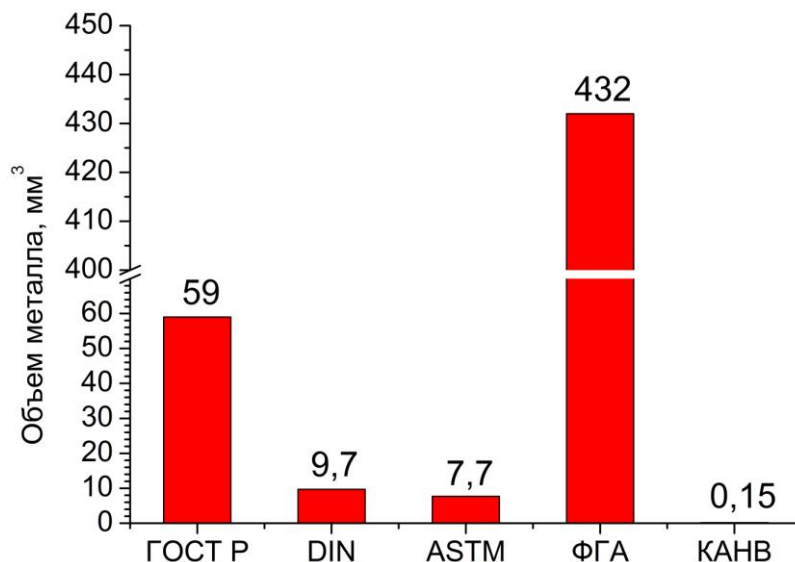


Рис. 35. Объем металла, используемый для оценки объемной доли НВ.

Рисунок 35 показывает, что ошибка определения объемной доли включений методом металлографии зависит от площади просматриваемых шлифов. И при исследовании 5 мм² по методике определения КАНВ, ошибка определения составляет более 60%, что свидетельствует о невысокой точности данного метода по сравнению с ФГА.

4.5 Выводы по Главе 4

1. 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 включениями, в том числе коррозионно-активными.
2. На образцах, отобранных от промышленных плавок стали 20КТ опробована методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа.

3. Показано, что предельному нормативному количеству КАНВ в исследуемых образцах стали 20КТ (< 2 шт/мм²) соответствует объемная доля оксидных включений третьей группы ((Ca,Mg)_xO_y*Al₂O₃), полученная методом ФГА, $(0.2-1.3)*10^{-5}$ (0.2-2.2 ppm кислорода).
4. 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 $59*10^{-5}$, $34*10^{-5}$ (при P_{CO}=0.1 атм) и $4.7*10^{-19}$ % масс. соответственно.
5. Проведена оценка влияния пробоотбора на результаты ФГА. Установлено, что отбор проб от непрерывно литой заготовки и от готовой трубы одной плавки не влияет на результаты ФГА.
6. На основе полученных в работе результатов была проведена коррекция технологии внепечной обработки, что позволило повысить чистоту трубного металла по неметаллическим включениям.

Общие выводы по диссертационной работе

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

2. С применением методов фракционного газового анализа, оптической и растровой электронной микроскопии проведена оценка влияния технологии внепечной обработки трубных сталей 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ на чистоту по оксидным неметаллическим включениям. Получены качественные и количественные показатели чистоты сталей по оксидным включениям, характеризующие каждую технологию.

3. Разработана оригинальная методика оценки коррозионного поведения трубной стали 20КТ методом циклической вольтамперометрии. Методическими экспериментами были определены рабочие параметры измерений – скорость развертки и концентрация хлоридов в рабочем растворе. Проведена оценка влияния содержания оксидных и сульфидных неметаллических включений и различной микроструктуры на коррозионное поведение образцов трубной стали 20КТ с использованием разработанной методики.

4. Показано, что в области активного анодного растворения образцов стали наблюдается увеличение скорости растворения от содержания оксидных и сульфидных неметаллических включений и микроструктуры.

5. Установлено, что в пассивной области на ускорение коррозионных процессов наибольшее влияние оказывают сульфидные включения, а затем оксидные.

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

7. В условиях ОАО «Волжский трубный завод» был проведен анализ влияния технологии внепечной обработки на чистоту трубной стали 20КТ по оксидным неметаллическим включениям.

8. 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 включениями, в том числе коррозионно-активными.

9. На основе полученных в работе результатов была проведена коррекция технологии внепечной обработки, что позволило повысить чистоту трубного металла по неметаллическим включениям.

Список литературы

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.
2. 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.
3. Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Фарбер В.М. Методы упрочнения трубных сталей // *Сталь*, 2005, № 7, с. 67-74.
4. Казанцева Н.К., Ткачук Г.А., Смирнова Ю.О. Тенденции изменения национальной базы стандартов на трубную продукцию // *Металлург*, 2016, № 8, с. 6-9.
5. Макаров Г.И. Стратегия технической политики и мировой опыт в области проектирования, строительства и эксплуатации систем трубопроводного транспорта нефти газа // *Деловой журнал neftegas.ru*. Издательство: ООО "Информационное агентство Нефтегаз.ру интернэшнл" (Москва). 2016, №11-12, с. 20-25.
6. СТО Газпром 2-4.1-713-2013 Технические требования к трубам и соединительным деталям.
7. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: МИСИС, 1999, 408 с.
8. Григорович К.В. Современные низкоуглеродистые микролегированные стали пути развития технологий и параметры металлургического качества// *Сборник трудов XIII Международного конгресса сталеплавателей*, г. Полевской, 2014, «Эзапринт», с. 28-33.
9. Эфрон Л.И., Литвиненко Д.А. Микролегирование и термомеханическая обработка малоуглеродистой стали массового назначения // *Сталь*, 1992, № 5, с. 60-65.
10. Холодный А.А., Матросов Ю.И., Сосин С.В. Влияние молибдена на микроструктуру, механические свойства и сопротивление водородному растрескиванию листов из трубных сталей // *Металлург*, 2017, № 3, с. 65-70.
11. Шабалов И.П., Морозов Ю.Д., Эфрон Л.И. Стали для труб и строительных конструкций с повышенными эксплуатационными свойствами. М.: ЗАО «Металлургиздат», 2003, 520 с.
12. Матросов М.Ю., Эфрон Л.И., Ильинский В.И., Северинец И.Ю., Липунов Ю.И., Эйсмондт К.Ю. Использование ускоренного охлаждения для повышения

- механических и технологических свойств толстолистного проката для изготовления газопроводных труб большого диаметра // *Металлург*, 2005, № 6, с. 49-54.
13. Hillenbrand H., Grass M. and Kaiva C. Development and production of high strength pipeline steels // *Niobium science and technology. Prog. of the Int. Symposium on niobium. Orlando, Florida, USA, December 2-5, 2001*, p. 543-571.
 14. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. Влияние скорости охлаждения на свойства низкоуглеродистой трубной стали // *Вестник ЮУрГУ*, 2007, №21, Серия "Металлургия", выпуск 9, с. 15-18.
 15. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. Дементьева Н.В., Крайнов В.И. Влияние горячей пластической деформации на свойства низкоуглеродистой стали с феррито-бейнитной структурой. *Вестник ЮУрГУ*, 2009, №36, Серия "Металлургия", выпуск 13, с. 41-45.
 16. Эфрон Л.И. *Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали* – М.: *Металлургиздат*, 2012, 696 с.
 17. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*, 2008, т. LI, № 5, с. 16-24.
 18. Гуляев А.П. *Чистая сталь*. М.: *Металлургия*, 1975, 183 с.
 19. Зикеев В.Н., Гуляев А.П., Марченко В.А. Влияние фосфора на свойства конструкционных сталей // *МиТОМ*, 1973, № 11, с. 9-12.
 20. Пантелеева Л.А., Фонштейн Н.М. Влияние фосфора на свойства сталей с ферритно-перлитной и ферритно-мартенситной структурой // *Изв.вузов. Черная металлургия*, 1984, № 3, с. 80-83.
 21. Фонштейн Н.М., Пантелеева Л.А. Влияние фосфора на ударные характеристики низколегированной трубной стали 09Г2ФБ // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1983, № 4, с. 100-105.
 22. Алексеенко А.А., Пономаренко Д.А. Выплавка стали с заданными характеристиками неметаллических включений // *Электromеталлургия*, 2009, № 2, с. 15-22.
 23. *Сталь на рубеже столетий. Колл. авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова.* – М.: *МИСиС*, 2001, 664 с.
 24. Явойский В.И., Близиюков С.А., Вишкарев А.Ф. *Включения и газы в сталях* – М.: *Металлургия*, 1979, 272 с.

25. Kazakov, A., Zhitenev, A., Ryaboshuk, S. Interpretation and Classification of Non-Metallic Inclusions // *Materials Performance and Characterization*, Vol. 5, № 5, 2016, pp. 1–9.
26. Yuichi Kanbe, Andrey Karasev, Hidekazu Todoroki, Pär G. Jönsson. Analysis of Largest Sulfide Inclusions in Low Carbon Steel by Using Statistics of Extreme Values // *Steel research int.* 82 (2011), № 4, pp. 313-322.
27. Григорович К.В., Красовский П.В., Трушников А.С. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества стали и сплавов // *Аналитика и контроль.* 2002, № 2.
28. ГОСТ 1778-70 (ИСО 4967-79) Металлографические методы определения неметаллических включений.
29. Zheng S., Chen C., Chen L. Influence of S contents on the hydrogen blistering and hydrogen induced cracking of A350LF2 steel // *Materials science and applications*, 2 (2011), pp. 917–921.
30. Elboujdaini M., Revie R.W. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC) // *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009), pp. 1091–1099.
31. Arafin M.A., Szpunar J.A. Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking // *Materials science and engineering A*, 528 (2011) 4927–4940.
32. Huang F., Liua J., Denga Z.J., Chenga J.H., Lua Z.H., Li X.G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel // *Materials science and engineering A*, 527 (2010), pp. 6997–7001.
33. Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels // *Corrosion science*, 50 (2008), pp. 3336–3342.
34. Xue H.B., Cheng Y.F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking // *Corrosion science*, 53 (2011), pp. 1201–1208.
35. Endo S., Nagae M, Kovayashi Y., Ume K. Sulfide stress corrosion cracking in welded Joints of welded Linepipe // *ISIJ international*, vol. 34 (1994), № 2, pp. 217-223.
36. Моисеева Л.С., Кондрова О.В. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления. Ч.І. // *Защита металлов.* 2005, том 41, № 4, с. 417-426.

37. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Ащеулова И.И.. Оценка стойкости низкоуглеродистых трубных сталей при коррозии в условиях теплотрасс. Защита металлов, 1999, том 35, №1, с. 8-13.
38. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Подобаев А.Н.. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Защита металлов, 2004, том 40, №5, с. 498-504.
39. Kolotyrkin Ya.M., Freiman L.I. The role of nonmetallic inclusions in corrosion processes, in: Achievements of Science and Technology // Series corrosion and corrosion control, vol. 6, VINITI, Moscow, 1978, pp. 5–52.
40. Сафронов А.А., Головин В.В., Белокозович Ю.Б., Матус В.М., Иоффе А.В., Мовчан М.А. Производство трубной непрерывнолитой заготовки без крупных неметаллических включений // Сталь. №6, 2016, с. 22-27.
41. Liu Z.Y., Li X.G., Du C.W., Lu L., Zhang Y.R., Cheng Y.F. Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment // Corrosion Science, vol. 51, Is. 5, April 2009, pp. 895-900.
42. Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Сульженко А.Н. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов // Защита металлов, 1999, том 35, №5, с. 472-480.
43. Филиппов Г.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Ламухин Л.М., Зинченко С.Д., Реформатская И.И., Кузнецова Е.Я. Коррозионная стойкость стальных трубопроводов // Технология металлов. 2004, № 2, с. 24-27.
44. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Филиппова Г.А. О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов и других видов металлопродукции и оборудовании из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. 2004, № 5, с.13-18.
45. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Зайцев А.И. О роли неметаллических включений в ускорении процессов коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. 2004, № 2, с. 3-11.
46. Беликов С.В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С., Россина Н.Г., Попов А.А. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования // Фундаментальные исследования. 2012, №11, с. 367-372.

47. Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низкоуглеродистых сталях: Сб. научн. тр. Под ред. И.Г. Родионовой, А.И. Зайцева, О.Н. Баклановой - М.: Metallurgizdat. 2005, 184 с.
48. Зинченко С.Д., Ламухин А.М., Филатов М.В., Родионова И.Г., Зайцев А.М. Разработка рекомендаций по повышению чистоты трубных сталей производства ОАО "Северсталь" по коррозионно-активным неметаллическим включениям // Metallurg. 2005, №4.
49. Котельников Г.И., Мовенко Д.А., Косырев К.Л., Кулиш Р.С., Мотренко С.А., Стонога А.В. Расчетная оценка коррозионной активности неметаллических включений в трубной стали // Электротехнология. 2011, № 2, с. 36-39.
50. Котельников Г.И., Мовенко Д.А., Павлов А.В., Мотренко С.А. Модель распределения растягивающих и сжимающих напряжений в металле вокруг кальцийсодержащих неметаллических включений в водных средах. Известия высших учебных заведений // Черная металлургия. 2014, № 3, с. 10-16.
51. Дуб А.В., Марков С.И., Морозова Т.В., Харина И.Л., Гошкадера С.В., Зинченко С.Д., Ордин В.Г. Влияние неметаллических включений на свойства и коррозионную стойкость низколегированных трубных сталей. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2009, № 4, с. 36-42.
52. Дуб А.В., Баруленкова Н.В., Морозова Т.В., Ефимов С.В., Филатов В.Н., Зинченко С.Д., Ламухин А.М. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали // Metallurg. 2005, № 4, с. 67-73.
53. Родионова И.Г., Феоктистова М.В., Бакланова О.Н., Амежнов А.В., Дьяконов Д.Л. Влияние химического состава и параметров микроструктуры на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей // Metallurg. 2017, №9, с. 57-62.
54. Фандрих Р., Люнген Х.Б., Вупперма К.-Д. Ковшовая металлургия Германии – состояние дел и основные направления исследований // Черные металлы. 2008, № 7, с. 26-34.
55. Попов О.В. Разработка и внедрение технологии внепечной обработки стали с применением карбида кальция в условиях ЭСПЦ ЧЕРМК ОАО «Северсталь»: Дис. канд. техн. наук.- М., 2008.
56. Гонгарук Е. И., Фомин В. И., Коршиков С. П., Затаковой Ю.А., Колыванов С.Ю. Новая технология внепечной обработки среднеуглеродистой стали, легированной серой и алюминием // Сталь. 2004, № 7, с. 31-33.

57. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Мальцев В.В., Бакланова О.Н., Зинченко С.Д., Ламухин А.М., Филатов М.В., Ефимов С.В., Лягин А.Б., Клачков А.А., Красильников В.О. Источники возникновения в стали коррозионно-активных неметаллических включений и пути предотвращения их образования // *Металлы*. 2005. № 5, с. 3-11.
58. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Немтинов А.А. и др. Контроль неметаллических включений – ключевая проблема современной металлургии и материаловедения стали и сплавов железа // *Проблемы черной металлургии и металловедения*. 2007, № 1, с. 1-13.
59. Атлас шлаков. Под ред. Куликова И.С. - М.: Металлургия, 1985, 24 с.
60. Клачков А.А., Печерица А.А., Неклюдов И.Б., Еланский Д.Г. Неметаллические включения в непрерывной литой заготовки котельной стали 20К при модифицировании кальцием ОАО ВТЗ // *Электromеталлургия*. 2007, № 2.
61. Каплан Л.С. Технология и техника воздействия на нефтяной пласт. 2000, 181 с.
62. Сулин В.А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1948, 474 с.
63. Кошелев А.В., Сидячева Т.П., Ли Г.С. Гидрохимический контроль за обводнением газовых скважин сеноманской залежи Уренгойского месторождения // *Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. – М.: Газпром экспо, 2010, №1, с. 30-37.
64. Кошелев А.В., Ли Г.С., Катаева М.А. Коррелятивные гидрохимические компоненты при оценке обводнения пластовыми водами объектов эксплуатации Уренгойского НГКМ // *Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. – М.: Газпром экспо, 2012, №2, с. 26-34.
65. Абукова Л.А., Абрамова О.П., Кошелев А.В. Исходный состав пластовых вод как основа гидрохимического контроля за разработкой ачимовских отложений Уренгойского НГКМ. Приоритетные направления развития Уренгойского комплекса // *Сб. Науч. Тр. ООО «Газпром добыча Уренгой»*. – М.: Недра, 2013, с. 171-181.
66. Дрогалева Т.В., Абдрашитова Ю.Н. Дегидрогеназная активность сульфатредуцирующих бактерий как параметр оценки эффективности бактерицидов в нефтепромысловой отрасли // *Современные проблемы науки и образования*. 2013, №3.

67. Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А., Князькин С.А. Особенности коррозионного разрушения нефтегазопромысловых труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири // Вектор науки ТГУ. 2010, № 4(14), с. 50-53.
68. Кошелев А.В., Ли Г.С., Катаева М.А. Оперативный гидрохимический контроль за обводнением пластовыми водами объектов разработки Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Научно-технический сборник Вести газовой науки. 2014, №3(19), с. 106-115.
69. Матусевич В.М., Абдрашитова Р.Н. Гидрогеологическое поле зоны сочленения Урала и Западной Сибири // Фундаментальные исследования. 2014, №9-3, с. 590-596.
70. 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. Обз. инф. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». 2008, 72 с. (Транспорт и подземное хранение газа).
71. Масленников А.И., Калашник Ж.В. Особенности состава пластовых вод Астраханского газоконденсатного месторождения // Вестник АГТУ. 2008, № 6(47), с. 116-118.
72. Мамаев В.А., Одишария Г.Э., Семенов Н.И., Точагин А.А. Гидродинамика газожидкостных смесей в трубах. - М.: Недра. 1969, 208 с.
73. Топольников А.С. Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин // Коррозия: внутрискважинное оборудование. 2011, №8, с. 94-99.
74. Jiyong Cai, Chong Li, Xuanping Tang et al. Experimental study of water wetting in oil-water two phase flow—Horizontal flow of model oil // Chemical Engineering Science 73 (2012), pp. 334–344.
75. РД 39-0147103-362-86 Руководящий документ. Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений. Москва. 1987, 110 с.
76. Лазарев А.Б. Анализ руководящих документов нефтяных компаний о порядке работ на коррозионном фонде скважин // Коррозия: внутрискважинное оборудование. 2011, №8, с. 6-12.
77. Котельников Г.И., Мовенко Д.А., Косырев К.Л., Кулиш Р.С., Мотренко С.А., Стонога А.В. Расчетная оценка коррозионной активности неметаллических включений в трубной стали // Электротехнология, № 2, 2011, с. 36-39.

78. ГОСТ Р 53678-2009 (ИСО 15156-2:2003) Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 2. Углеродистые и низколегированные стали, стойкие к растрескиванию, и применение чугунов.
79. Улиг Г.Г. Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. - Л.: Химия. Ленингр. отделение. 1989, 455 с.
80. Маняхина Т.И., Ефимова А.М., Люблинский Е.Я. Современное состояние защиты нефтерезервуаров от коррозии: обзорная информация; сер. «Борьба с коррозией и защита окружающей среды» // М.: ВНИИОЭНГ, 1986. Вып. 3(55), 47 с.
81. Brooksbank D., Andrews K.W. Stress field saround inclusions and their relation to mechanical properties // Journal of Iron and Steel Institute. 1972, vol. 210, pp. 246-255.
82. Ormiston R.M., Luce M.C. Surface Processing of Carbon Dioxidein EOR projects // Journal of Petroleum Technology. 1986, vol. 38, №9, pp. 823-828.
83. Медведев А.П., Маркин А.Н.. Об усиленной коррозии трубопроводов систем сбора нефти // Нефтяное хозяйство. 1995, №11, с. 56-59.
84. ГОСТ Р 53679-2009. Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 1. Общие принципы выбора материалов, стойких к растрескиванию.
85. Стеклов О.И. Испытания сталей и сварных соединений в наводороживающих средах. - М.: Машиностроение, 1976, 200 с.
86. Штремель М.А. Разрушение. Кн. 2. Разрушение структур. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2015, 976 с.
87. Дубинская Е.В., Виноградович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ТГУ. 2013, т. 18, вып. 5, с. 2814-2821.
88. Малкин А.И., Маршаков А.И., Арабей А.Б. Процессы зарождения и роста коррозионных трещин на стали магистральных трубопроводов. Ч.1. Современное представление о механизмах коррозионного растрескивания сталей в водных средах // Коррозия: материалы и защита. 2009, №10, с. 1-15.
89. Овчинников И.И. Исследование поведения оболочечных конструкций, эксплуатирующихся в средах, вызывающих коррозионное растрескивание // Интернет-журнал «Науковедение», 2012, № 4.
90. Bilal Saleen, Furqan Ahmed, Muhammad Asif Rafiq, Monammad Ajmal, Liaqat Ali. Stress corrosion failure an X52 grade gas pipeline // Engineering Failure Analysis, 46 (2014), pp. 157-165.

91. Гаррис Н.А. Снижение активности коррозионных процессов стабилизацией температурного режима газопровода // Коррозия. Территория нефтегаз. 2015 2(31), с. 80-84.
92. Малкин А.И., Маршаков А.И., Игнатенко В.Э., Арабей А.Б. Процессы зарождения и роста трещин на стали магистральных трубопроводов. Ч.II. Кинетические закономерности и влияние условий эксплуатации на КРН трубных сталей в водных средах // Коррозия: материалы и защита. 2010, №2, с. 1-13.
93. Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Маршаков А.И. Начальные стадии локального коррозионного разрушения трубной стали в растворах, имитирующих «подпленочный» электролит // Коррозия: материалы и защита. 2010, №10, с. 1-7.
94. Маршаков А.И., Богданов Р.И. Влияние концентрации бикарбонат-ионов на рост трещины в трубной стали X70 // Коррозия: материалы и защита. 2011 №8, с. 13-17.
95. Богданов Р.И., Маршаков А.И., Игнатенко В.Э. Влияние состава раствора на скорость роста трещины в трубной стали X70 при статической и циклической нагрузке // Коррозия: материалы и защита. 2011, №8, с. 30-37.
96. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 336 с.
97. Эванс Р.Ю. Коррозия. Пассивность и защита металлов. Под ред. Г.В. Акимова. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. Ленинград: 1941, 886 с.
98. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Металлургия. 1976, 476 с.
99. ГОСТ 9.908-85 Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.
100. Методика проведения испытаний различных марок сталей и чугунов на общую коррозию в лабораторных условиях ЗАО «НИПЦ НефтеГазСервис» № 966813-006-593377520-2003. Самара. 2004.
101. NACE TM0284-2003 Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking (HIC). Стойкость к растрескиванию, инициированному водородному ВР.
102. NACE TM 0177-2005 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. Лабораторные испытания металлов на сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в H₂S среде.
103. Электроаналитические методы. Теория и практика. Под ред. Ф.Шольца; пер. с англ под ред. В.Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, 326 с.

104. ГОСТ 9.912-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
105. Васильев С.Ю., Борзенко М.И. Коррозия. Изучение процессов анодного растворения и пассивации металлов электрохимическими методами. – Методическая разработка к практикуму по физической химии. Москва. 2005, 31 с.
106. Oelßner W., Berthold F., Guth U. The iR drop – well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing // *Materials and corrosion*. 2006, 57, №6, pp. 455-466.
107. Barsoukov Evgenij, Macdonald J. Ross. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Published by A John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2005, 595 p.
108. Рыбкина А.А., Малеева М.А., Маршаков А.И. Применение импульсного метода измерения импеданса железа в кислых ингибированных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Том 8. №4, с. 322-326.
109. Иванов Е.С., Степанов П.П., Рябов Ю.В., Кудашев Д.В., Ключев А.Л. Применение импедансной спектроскопии для оценки склонности трубных сталей к наводороживанию и водородному растрескиванию // *Металлург*. 2012, №8, с. 60-64.
110. Малеева М.А., Маршаков А.И., Рыбкина А.А. Изучение закономерностей активного растворения железа в сульфатных электролитах методом импедансной спектроскопии // *Коррозия: материалы и защита*. 2012, № 2, с. 42-48.
111. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. Ингибирование сероводородной коррозии сталей триазолами // *Коррозия: материалы и защита*. 2014, № 5, с. 29-37.
112. Фролова Л.В., Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. Ингибирование сероводородной коррозии углеродистых сталей N-этанолбутиленимином и его смесями с третичным амином // *Коррозия: материалы и защита*. 2010, № 1, с. 15-20.
113. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Новые аминоксодержащие ингибиторы коррозии стали для пластовых вод // *Коррозия: материалы и защита*. 2014, № 10, с. 30-33.
114. Тюсенков А.С., Кононов Д.В., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Оценка возможности применения ПАВ для снижения подкисления нефти при перекачке водонефтяной эмульсии по трубопроводам // *Нефтегазовое дело*. 2011, т. 9, №2, с. 38-40.
115. Маршаков А.И., Ненашева Т.А. Образование коррозионных дефектов при катодной поляризации трубной стали X70 // *Коррозия: материалы и защита*. 2014, № 8, с. 14-23.

116. Малеева М.А., Петрунин М.А., Максеева Л.Б., Юрасова Т.А., Маршаков А.И. Локальное коррозионное растворение стали в растворах, имитирующих грунтовой электролит // Коррозия: материалы и защита. 2014, № 11, с. 1-7.
117. Ненашева Т.А., Маршаков А.И., Касаткина И.В. Образование локальных очагов коррозии трубной стали под действием циклической знакопеременной поляризации // Коррозия: материалы и защита. 2015 № 5, с. 9-17.
118. Хижняков В.И., Кудашкин Ю.А., Хиджакль М.В, Жилин А.В. Коррозионное растрескивание напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа // Известия Томского политехнического университета. 2011, т. 319, №3, с. 84-89.
119. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. - М.: Металлургиздат, 1946, 464 с.
120. Флорианович Г.М., Макеев В.Б. О корректном использовании поляризационных измерений при оценке скорости коррозии растворения металлов // Защита металлов, 2000, т. 36, №4, с. 414-419.
121. Алексеев Ю.В., Алексеев Г.Ю., Битюрин В.А., Пласкеев А.В. Принципиальная недостаточность уравнений Тафелева типа для описания электрохимической кинетики растворения твердого тела // Защита металлов, 2006, т. 42, №6, с. 568-573.
122. Bardwell J.A., MacDougall B., Graham M.J. Pitting of Fe in pH 7.4 acetate buffer. Corrosion science. 32 (1991), pp. 139-149.
123. Sarkar P.P., Kumar P., Manna M.K., Chakraborti P.C. Microstructural influence on the electrochemical corrosion behavior of dual-phase steels in 3.5% NaCl solution // Materials letters. 59 (2005), pp. 2488-2491.
124. Mohammadi F., Eliyan F.F., Alfantazi A. Corrosion of simulated weld HAZ of API X-80 pipeline steel // Corrosion science. 63 (2012), pp. 323-333.
125. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ - новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000, т.4, №3, с. 244-251.
126. Григорович К.В. Фракционный анализ кислорода в металлах – особенности и возможности метода // Аналитика и контроль. 2002, № 2, с. 151-158.
127. Красовский П.В. Развитие метода восстановительного плавления в потоке газаносителя для экспрессного контроля чистоты сталей по оксидным включениям: Дис. к.т.н. – М., – 2002.
128. Petrii O.A., Tsirlina G.A., Kuzminova Z.V. The nature of anomalous cathodic behavior of metals with high hydrogen overpotential: thallium in acidic solutions // Electrochimica 31 (9), 1995, pp. 999-1007.

129. Белеевский В.С., Конев К.А., Бирюков А.В. Куделин Ю. И., Шибаета 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 и защита*. 2007, №11, с. 43-48.
130. E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani. Neshati 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution // *Corrosion Science*. 54, 2012, pp. 36-44.
131. Hamdy H. Hassan. Effect of chloride ions on the corrosion behavior of steel in 0.1M citrate // *Electrochimica Acta*. 51, 2005, pp. 526-535.
132. Lei Li, Qing Qu., Wei Bai , Yajun Chen, Shiwen Zhang, Gengrui Gao, Zhongtao Ding. Effect of NaCl on the Corrosion of Cold Rolled Steel in Peracetic Acid Solution // *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2012, pp. 3773-3786.
133. Lorenz W.J., Heusler K.E. Anodic dissolution of iron group metals, in: F. Mansfeld (Ed.), *Corrosion Mechanisms*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987, pp. 1–83.
134. Bardwell J.A., MacDougall B., Graham M.J. Pitting of Fe in pH 7.4 acetate buffer // *Corrosion Science*. 32, 1991, pp. 139-149.
135. Pourbaix M. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
136. Li W.S., Luo J.L. Uniformity of passive films formed on ferrite and martensite by different inorganic inhibitors // *Corrosion Science*. 44, 2002, pp. 1695-1712.
137. Evans U.R. *Metallic corrosion, passivity and protection*. Edward Arnold and Co., London, 1937.
138. Al-Kharafi F.M., Ateya B.G., Abdallah R.M. Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines // *Journal of Applied Electrochemistry*. 32, 2002, pp. 1363-1370.
139. Galvele J.R. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility // *Corrosion Science*. 47, 2005, pp. 3053-3067.
140. Ergun M., Turan A.Y. Pitting potential and protection potential of carbon steels for chloride ion and the effectiveness of different inhibiting // *Corrosion Science*. 32, 1991, pp. 1137-1142.
141. Schreiber A., Schultze J.W., Lohrengel M.M., Karman F., Kalman E. Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0. *Electrochimica Acta*, 51, 2006, pp. 2630-2652.
142. Бабко А.К., Пилипенко А.В. Колориметрический анализ. М. – Л., Госхимиздат, 1951, с. 168.

143. Steelmaking Data Sourcebook, Gordon&Breach Science Publ, N.Y.-Tokyo, 1988, 325p.
144. Мотренко С.А., Сапунов С.Ю. Стонога А.В., Котельников Г.И., Косырев К.Л. Оценка эффективности использования алюмокальциевой и силикокальциевой порошковых проволок при производстве трубной стали // Электromеталлургия. № 4, 2010, с. 2-5.
145. Сафронов А.А., Мовчан М.А., Дуб В.С., Иоффе А.В., Базаев Е.Л., Придеин А.А. Разработка технологии производства стали 09ГСФ повышенной коррозионной стойкости // Сталь. 2016, №2, с. 58-66.

Приложение I

Таблица – Химический состав сталей марок 19Г, 17ГС, 17Г1С, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У и 20КТ (по плавкам)

Сталь	№ образца	№ плавки	Тип	С	Si	Mn	Ni	P	S	Cu	Cr	Al	V	Mo	Ti	W	Nb
19Г				0,19	0,26	1,05	0,07	0,011	0,035	0,10	0,08	0,032	0,001	0,004	0,03	0,02	0,004
17ГС				0,22	0,46	1,34	0,03	0,029	0,038	0,02	0,03	0,038	-	0,003	0,03	0,01	0,002
17Г1С				0,13	0,47	1,50	0,01	0,009	0,004	0,02	0,03	0,042	0,042	0,001	0,01	0,01	0,003
10Г2ФБЮ				0,11	0,25	1,62	0,02	0,012	0,005	0,02	0,03	0,034	0,053	0,002	0,03	0,01	0,042
13Г1С-У				0,13	0,47	1,50	0,01	0,009	0,004	0,02	0,03	0,042	0,042	0,001	0,01	0,01	0,003
20КТ	1	291077	Л	0,21	0,20	0,40	0,11	0,008	0,005	0,20	0,24	0,016	0,062	0,021	0,008	0,012	0,005
	2	291078	Л	0,22	0,17	0,41	0,08	0,006	0,004	0,22	0,16	0,015	0,043	0,019			0,003
	2	291078	Т	0,21	0,21	0,41	0,09	0,007	0,003	0,24	0,16	0,024	0,044	0,022			0,002
	3	291081	Л	0,23	0,18	0,40	0,08	0,009	0,004	0,22	0,21	0,011	0,043	0,02			0,004
	3	291081	Т	0,24	0,18	0,42	0,09	0,010	0,003	0,23	0,22	0,013	0,045	0,02			0,002
	4	291090	Л	0,21	0,21	0,44	0,13	0,009	0,004	0,21	0,20	0,019	0,065	0,025	0,007	0,013	0,005
	5	291112	Л	0,23	0,17	0,40	0,08	0,007	0,006	0,24	0,17	0,014	0,041	0,02			0,003
	5	291112	Т	0,22	0,19	0,41	0,09	0,009	0,006	0,24	0,22	0,018	0,043	0,032			0,002
	6	291119	Л	0,30	0,27	0,33	0,13	0,011	0,010	0,20	0,11	0,013	0,051	0,019	0,019	0,02	0,026
	7	291120	Л	0,23	0,19	0,42	0,08	0,010	0,003	0,22	0,17	0,019	0,043	0,02			0,003
	8	291121	Л	0,25	0,22	0,37	0,12	0,011	0,008	0,22	0,16	0,007	0,054	0,019	0,015	0,013	0,005
	9	281762	Л	0,22	0,29	0,39	0,17	0,006	0,007	0,18	0,09	0,026	-	0,026			0,027
	10	281765	Л	0,20	0,24	0,43	0,11	0,004	0,005	0,15	0,11	0,019	0,021	0,013	0,008	0,008	0,018
	11	282081	Л	0,21	0,22	0,55	0,10	0,008	0,007	0,17	0,13	0,020	0,005	0,023	0,009	0,005	0,005
	12	282082	Л	0,22	0,22	0,54	0,10	0,009	0,011	0,17	0,15	0,013	0,005	0,016	0,01	0,005	0,005
	13	282313	Л	0,19	0,21	0,42	0,10	0,007	0,006	0,17	0,15	0,028	0,028	0,014	0,007	0,008	0,018
	14	282330	Л	0,21	0,20	0,53	0,10	0,008	0,010	0,19	0,09	0,020	<0,005	0,013	0,008	0,009	0,005
	15	282497	Л	0,21	0,25	0,60	0,16	0,007	0,002	0,20	0,07	0,028	0	0,03			0,003

	16	283151	Л	0,20	0,22	0,44	0,15	0,011	0,009	0,23	0,12	<0,005	0	0,023			0,029
	17	283240	Л	0,19	0,19	0,45	0,11	0,006	0,006	0,20	0,10	0,010	0	0,020			0,030
	18	284264	Л	0,21	0,20	0,43	0,10	0,006	0,006	0,19	0,24	0,008	0,027	0,037	0,007	0,008	0,024
	19	284758	Л	0,22	0,22	0,42	0,12	0,009	0,006	0,22	0,08	<0,005	0	0,017			0,028
	20	284763	Л	0,22	0,26	0,43	0,14	0,005	0,005	0,20	0,08	0,008	0,005	0,021	0,009	0,009	0,005
	21	284822	Л	0,29	0,20	0,46	0,12	0,008	0,008	0,21	0,11	0,011	0,005	0,019	0,008	0,008	0,005
20КТ по ТУ				0,21	0,21	0,44	0,11	0,008	0,006	0,19	0,15	0,015-0,030	0,033	0,02	0,01	0,01	0,010

Л – образец непрерывно литой заготовки

Т – образец трубы

Приложение II

Таблица II-1 – Результаты ФГА кислорода и азота образцов труб бывших в эксплуатации

Образец		Содержание кислорода, ppm				Азот, ppm
		В оксидах	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	(Ca,Mg) _x O _y *Al ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7
19Г	1	19,2	9,1	10,2	0,0	88,0
	2	20,4	11,2	9,2	0,0	70,8
	3	19,2	11,5	7,7	0,0	65,9
	4	16,5	9,2	7,4	0,0	70,0
	Ср.зн.	19,6	10,3	8,6	0,0	73,7
	СКО	0,7	1,3	1,3	0,0	9,8
17ГС	1	17,9	14,1	3,9	0,0	68,4
	2	16,8	12,9	3,9	0,0	68,2
	3	16,6	10,3	6,3	0,0	67,5
	Ср.зн.	17,1	12,4	4,7	0,0	68,2
	СКО	0,7	1,9	1,4	0,0	0,5
17ГСФ	1	15,2	9,0	6,2	0,0	72,6
	2	12,9	7,2	5,7	0,0	72,8
	3	14,0	7,7	6,2	0,0	74,1
	4	16,4	9,6	6,1	0,0	74,0
	Ср.зн.	14,6	8,4	6,1	0,0	73,4
	СКО	1,5	1,1	0,2	0,0	0,8
10Г2ФБЮ	1	8,5	1,0	6,5	1,0	78,3
	2	9,2	1,4	6,8	0,9	75,3
	3	7,9	0,9	6,5	0,5	70,3
	4	11,3	0,6	10,4	0,4	77,0
	Ср.зн.	9,2	1,0	7,6	0,7	75,7
	СКО	1,5	0,3	1,9	0,3	3,2
13Г1С-У	1	17,8	1,5	11,0	5,3	60,4
	2	12,0	0,4	8,3	3,3	92,1
	3	11,3	0,6	8,5	2,2	82,4
	4	13,0	1,3	9,0	2,7	71,6
	Ср.зн.	13,5	1,0	9,2	3,4	76,6
	СКО	2,9	0,5	1,2	1,4	13,7

Таблица II-2 – Результаты ФГА кислорода и азота образцов стали марки 20КТ разных плавок (№1-21)

Образец		Содержание кислорода, ppm				Азот, ppm
		В оксидах	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	(Ca,Mg) _x O _y *Al ₂ O ₃	
1	1	2,9	0,0	1,3	1,6	32,9
	2	3,5	0,0	1,5	1,9	39,2
	3	2,0	0,0	0,4	1,6	34,0
	Среднее	2,8	0,0	1,1	1,7	35,4
	СКО	0,8	0,0	0,6	0,2	3,4
2	1	5,2	0,0	4,3	0,9	48,1
	2	4,4	0,0	2,2	2,2	43,4
	3	4,5	0,0	1,6	2,9	50,3
	Среднее	4,7	0,0	2,7	2,0	47,3
	СКО	0,4	0,0	1,2	0,8	3,5
2 труба	1	3,1	0,0	1,8	1,3	37,4
	2	3,0	0,0	1,9	1,1	45,6
	Среднее	3,1	0,0	1,9	1,2	41,8
	СКО	0,1	0,0	0,1	0,1	4,1
3	1	5,2	0,6	2,8	1,7	37,8
	2	3,3	0,0	2,7	0,6	34,2
	3	4,0	0,0	2,0	2,0	32,3
	Среднее	4,2	0,2	2,5	1,4	34,8
	СКО	1,0	0,3	0,4	0,7	2,8
3 труба	1	4,0	0,0	2,6	1,5	29,4
	2	3,7	0,0	1,6	2,1	33,4
	3	4,4	0,4	3,0	1,0	33,3
	Среднее	4,0	0,1	2,4	1,5	32,8
	СКО	0,4	0,2	0,7	0,6	2,3
4	1	4,7	0,0	2,4	2,3	44,1
	2	4,3	0,0	1,9	2,3	54,9
	3	3,1	0,0	1,2	1,9	46,2
	Среднее	4,0	0,0	1,8	2,2	48,4
	СКО	0,8	0,0	0,6	0,2	5,7
5	1	4,6	0,0	4,3	0,3	49,1
	2	3,9	0,0	3,5	0,4	50,2
	3	3,8	0,0	3,3	0,5	50,9
	Среднее	4,1	0,0	3,7	0,4	50,1
	СКО	0,4	0,0	0,5	0,1	0,9
5 труба	1	5,2	0,0	4,8	0,4	60,5
	2	5,8	0,0	5,2	0,6	54,7
	Среднее	5,5	0,0	5,0	0,5	56,9
	СКО	0,4	0,0	0,3	0,1	3,1

Продолжение Таблицы II-2

Образец		Содержание кислорода, ppm				Азот, ppm
		В оксидах	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	(Ca,Mg) _x O _y *Al ₂ O ₃	
6	1	3,8	0,0	1,9	1,9	44,1
	2	4,6	0,0	2,5	2,1	54,9
	3	3,8	0,0	1,8	2,0	46,2
	Среднее	4,1	0,0	2,1	2,0	48,4
	СКО	0,5	0,0	0,4	0,1	5,7
7	1	4,4	0,0	3,4	1,0	36,1
	2	3,7	0,0	2,4	1,4	41,1
	3	3,8	0,0	3,8	0,0	37,6
	Среднее	4,0	0,0	3,2	0,8	38,3
	СКО	0,4	0,0	0,7	0,7	2,6
7 труба	1	4,1	0,0	3,0	1,1	39,0
	2	6,4	0,5	2,8	3,2	47,4
	Среднее	5,3	0,3	2,9	2,2	43,0
	СКО	1,6	0,4	0,1	1,5	4,2
8	1	14,6	2,1	12,5	0,0	78,1
	2	14,5	3,6	11,0	0,0	87,1
	3	14,5	3,7	10,9	0,0	88,7
	Среднее	14,5	3,1	11,5	0,0	84,6
	СКО	0,1	0,9	0,9	0,0	5,7
9	1	27,9	0,9	6,5	19,9	64,5
	2	22,3	0,3	8,2	13,6	61,5
	3	24,5	0	8,3	16,2	56,8
	Среднее	24,9	0,4	7,7	16,6	60,9
	СКО	2,8	0,5	1,0	3,2	3,9
10	1	8,9	0	3,5	5,3	66,9
	2	8,5	0,4	3,8	4,3	76,2
	3	6,3	0,3	1,7	4,3	76,9
	Среднее	7,9	0,2	3,0	4,6	73,3
	СКО	0,4	0,1	0,3	0,1	3,1
11	1	11,5	0,2	3,8	7,4	64,8
	2	10,7	0,3	4,9	5,5	63,3
	3	10,5	0,2	2,9	7,3	69,9
	Среднее	10,9	0,2	3,9	6,7	66,0
	СКО	0,5	0,1	1,0	1,1	3,5
12	1	6,3	0,8	4,1	2,0	79,1
	2	6,5	0,9	5,5	0,0	79,8
	3	5,6	0,0	4,9	0,7	76,1
	Среднее	6,1	0,6	4,8	0,9	78,3
	СКО	0,5	0,5	0,7	1,0	2,0

Продолжение Таблицы II-2

Образец		Содержание кислорода, ppm				Азот, ppm
		В оксидах	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	Al ₂ O ₃	(Ca,Mg) _x O _y *Al ₂ O ₃	
13	1	6,8	0,8	5,5	0,3	69,5
	2	6,6	0,6	5,6	0,4	77,4
	3	6,9	0,9	5,0	0,9	79,6
	Среднее	6,8	0,8	5,4	0,5	75,5
	СКО	0,2	0,2	0,3	0,3	5,3
14	1	9,4	0,6	2,1	6,9	89,6
	2	9,2	0,2	2,4	7,0	79,9
	Среднее	9,3	0,4	2,3	7,0	84,8
	СКО	0,1	0,3	0,2	0,1	6,9
15	1	10,2	1,7	7,9	0,7	55,3
	2	9,1	1,2	7,1	0,9	54,6
	3	10	1,3	6,5	2,2	72,5
	Среднее	9,8	1,4	7,2	1,3	60,8
	СКО	0,6	0,3	0,7	0,8	10,1
16	1	21,4	4,9	16,0	2,6	54,8
	2	20,5	3,4	14,1	6,4	57,6
	3	21,3	6,7	11,3	10,0	54,9
	Среднее	21,1	5,0	13,8	6,3	55,8
	СКО	0,5	1,7	2,4	3,7	1,6
17	1	9,1	0,1	2,5	6,6	55,8
	2	9,7	0,2	2,8	6,8	47,5
	Среднее	9,4	0,2	2,7	6,7	51,7
	СКО	0,4	0,1	0,2	0,1	5,9
18	1	13,3	0,6	10,4	2,9	90,2
	2	14,4	0,9	10,7	3,2	77,3
	3	13	0	8,6	4,0	80,8
	Среднее	13,6	0,5	9,9	3,4	82,8
	СКО	0,7	0,5	1,1	0,6	6,7
19	1	21,6	0,1	2,6	19,0	55,9
	2	19,3	0,4	3,1	15,0	54,9
	3	19	0,3	2,9	15,7	56,6
	Среднее	20,0	0,3	2,9	16,6	55,8
	СКО	1,4	0,2	0,3	2,1	0,9
20	1	11,2	1	3,9	6,4	62
	2	12,1	0,5	6,1	5,5	63,7
	Среднее	11,7	0,8	5,0	6,0	62,9
	СКО	0,6	0,4	1,6	0,6	1,2
21	1	16,8	0	8,3	8,5	62,3
	2	15,4	0	9,2	6,3	62,8
	3	19,7	0	11,0	8,1	63,3
	Среднее	17,3	0,0	9,5	7,6	62,8
	СКО	2,2	0,0	1,4	1,2	0,5

Приложение III

Таблица III – Объемные доли неметаллических включений, рассчитанные по результатам ФГА, в образцах стали марки 20КТ разных плавов

Образец	Объемная доля, $V_{\text{окс}} * 10^{-5}$			
	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2$	Al_2O_3	$(\text{Ca}, \text{Mg})_x \text{O}_y * \text{Al}_2\text{O}_3$	Всего
1	0,00	0,43	0,94	1,37
2	0,00	1,10	1,10	2,20
2 труба	0,00	0,77	0,66	1,43
3	0,10	1,02	0,77	1,89
3 труба	0,05	0,98	0,83	1,85
4	0,00	0,73	1,21	1,94
5	0,00	1,50	0,22	1,72
5 труба	0,00	2,03	0,28	2,31
6	0,00	0,85	1,10	1,95
7	0,00	1,30	0,44	1,74
7 труба	0,15	1,18	1,21	2,54
8	1,60	4,68	0,00	6,27
9	0,21	3,13	9,14	12,47
10	0,10	1,22	2,53	3,85
11	0,10	1,59	3,69	5,38
12	0,31	1,95	0,50	2,76
13	0,41	2,20	0,28	2,88
14	0,21	0,94	3,85	4,99
15	0,72	2,93	0,72	4,37
16	2,58	5,61	3,47	11,66
17	0,10	1,10	3,69	4,89
18	0,26	4,03	1,87	6,16
19	0,15	1,18	9,14	10,47
20	0,41	2,03	3,30	5,75
21	0,00	3,86	4,18	8,05

02.03.17 № Иск/УОЧ-00-18-177

На № _____ от _____ г.

г. Череповец

Директору ИМЕТ РАН, член.-
корр. РАН

Комлеву В.С.

(для диссертационного совета
Д 002.060.03).

Москва, 119334, Ленинский пр-т., 49

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Шибяевой Татьяны Владимировны по теме **«Исследование формирования неметаллических включений при внепечной обработке трубных сталей и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Вопросы, связанные с контролем чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям и разработка экспресс-методик определения в них коррозионно-активных неметаллических включений, является актуальной для совершенствования качества трубного проката, выпускаемого на ПАО «Северсталь».

В работе проведен анализ влияния различных процессов раскисления трубных сталей на чистоту стали по неметаллическим включениям. Автором диссертации разработан метод фракционного газового для анализа контроля чистоты трубных сталей по неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным. Была разработана новая экспресс-методика циклической вольтамперометрии труб в водных растворах в присутствии ионов хлора и проведена оценка коррозионной стойкости трубного металла. Полученные в диссертационной работе Шибяевой Т.В. результаты будут

Филиал «Российская сталь»
в городе Череповце
АО «Северсталь Менеджмент»
ул. Мира, д. 30
г. Череповец
Вологодская область
Россия, 162608

Т: +7 (8202) 53-09-00
Ф: +7 (8202) 53-09-15
severstalm@severstal.com
www.severstal.com

Достичь большего вместе

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

С уважением,

Старший менеджер (по развитию ИВР)



А.В. Митрофанов

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Шibaевой Татьяны Владимировны по теме «**Исследование формирования неметаллических включений при внепечной обработке трубных сталей и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения**», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

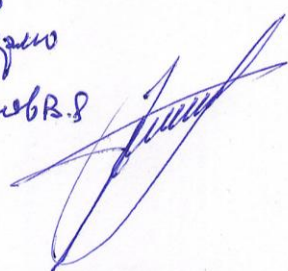
Постоянно возрастающие требования к качеству трубного металла вызывают необходимость развития методов оперативного контроля качества выпускаемой продукции, повышения их точности. В связи с этим, вопросы, связанные с методами оценки количества неметаллических включений, в том числе коррозионно-активных, и оценки коррозионной стойкости металла труб, рассмотренные в диссертационной работе Шibaевой Т.В., являются актуальными.

В работе были рассмотрены существующие методы контроля качества трубного металла. Автором диссертации была разработана методика контроля чистоты трубных сталей по неметаллическим включениям методом фракционного газового анализа. Благодаря разработанной методике сделался возможным быстрый и точный контроль загрязненности стали включениями, в том числе коррозионно-активными. Методика позволяет преодолеть очевидный недостаток известного металлографического метода, состоящий в низкой точности и, соответственно, воспроизводимости результатов. Исследования металла по разработанной методике электрохимических измерений показали влияние различных типов включений и структур на его коррозионное поведение. Практически важным результатом стал вывод о наиболее сильном влиянии сульфидных включений, чем оксидных на коррозионную стойкость. Полученные в диссертационной работе Шibaевой Т.В. результаты были использованы ОАО «РосНИТИ» для развития направлений повышения эксплуатационной надежности бесшовных нефтегазопроводных труб, а также разработки технологии их производства на предприятиях российского дивизиона Трубной Металлургической Компании.

Генеральный директор,
докт.техн.наук
Заместитель начальника отдела -
Зав.лабораторией металловедения и
термической обработки, канд.техн.наук


И.О. Пышминцев

А.Н. Мальцева


Доктор наук Пышминцев И.О.
и Мальцевой А.Н. заверено
Ученый секретарь Сидоров В.В.