

МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ТРУБ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ НАФТОГАЗОВИДОБУВНОЇ ГАЛУЗІ

Т. О. ДЕРГАЧ, Г. Д. СУХОМЛИН

ДВНЗ “Придніпровська державна академія будівництва та архітектури”, Дніпро

Розроблено комплексну технологію виготовлення нафтогазових труб підвищеної корозійної тривкості, яка містить контрольоване вальцювання трубної заготовки зі сталі 06X1-Y з регульованим вмістом хімічних елементів і термічне оброблення – гартування і подвійний короткочасний високий відпуск за температур, максимально наближених до температури фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення сталі. Встановлено, що труби з цієї сталі мають дрібнозернисту ферито-перлітну структуру з високим (до 23%) вмістом спеціальних низькоенергетичних меж $\alpha-\alpha$ і $\alpha-\gamma$; підвищену корозійну тривкість під час випробувань зразків у хлоридному і модельному хлоридно-ацетатному розчині; не схильні до наводнювання за катодної поляризації у $1N H_2SO_4 + 1,5 \text{ g/l } CS(NH_2)_2$, а також тривкі до сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневого розтріскування порівняно з трубами зі сталі 20. Виявлено, що термічне оброблення за опрацьованою технологією підвищує тривкість проти СКРН ($\sigma_{gr} \geq 0,85 \sigma_{0,2}$) і поліпшує механічні властивості труб до класу міцності X 56 за стандартом американського нафтового інституту API 5L.

Ключові слова: *низьколегована сталь, труби, технологія, зернограничне конструювання, термічна обробка, мікроструктура, спеціальні межі зерен, корозійна тривкість, механічні властивості.*

The complex technology of production of oil and gas tubes of high corrosion resistance is developed, which includes controlled rolling of tubular billet of selected low-alloy 06X1-Y steel with regulated content of chemical elements; heat treatment – quenching and double short-term high tempering at temperatures as close as possible to the phase $\alpha \rightarrow \gamma$ transformations of steel. It has been established that the obtained tubes made of 06X1-Y steel are characterized by fine-grained ferrite-pearlite structure with high content (up to 23%) of special low-energy boundaries of $\alpha-\alpha$ and $\alpha-\gamma$; high corrosion resistance when tested for samples in chloride and model chloride-acetate solutions; reduced tendency to hydrogenation during cathodic polarization in the solution of $1N H_2SO_4 + 1.5 \text{ g/l } CS(NH_2)_2$ and increased resistance against SSCC and HR – compared to 20 steel tubes. It is shown that heat treatment according to the developed technology increases resistance to SSCC ($\sigma_{gr} \geq 0.85 \sigma_{0.2}$) and improves mechanical properties of tubes to the strength grade X 56 according to standard of American Petroleum Institute API 5L.

Keywords: *low-alloy steel, tubes, technology, grain boundary engineering, heat treatment, microstructure, special grain boundary, corrosion resistance, mechanical properties.*

Вступ. Корозія металу – основна причина виходу з ладу труб, які експлуатують на підприємствах нафтогазовидобувної галузі [1]. Найбільше на корозійну тривкість нафтогазопровідних труб впливають хімічний склад сталі, тип і вміст неметалевих включень, а також її мікроструктура, яка залежить від температурно-деформаційного і термічного оброблення під час їх виготовлення.

На сьогодні накопичено чималий досвід з технологій виготовлення труб підвищеної корозійної тривкості з низьколегованих сталей. Однак не досліджено вплив на корозійну тривкість енергії меж зерен і міжфазних меж сталі та прогресивного принципу зернограничного конструювання (ЗГК) матеріалів. Цей принцип вперше запропонував Т. Ватанабе для дослідження температурно-деформаційних процесів, спрямованих на формування структури сталі з максимально можливим вмістом спеціальних меж (СМ) зерен з низькою поверхневою енергією [2]. Концепція ЗГК матеріалів сьогодні стрімко розвивається в країнах далекого зарубіжжя і спрямована на підвищення корозійної тривкості прокату з аустенітних сталей і сплавів на нікелевій основі з гранецентрованою кубічною (ГЦК) кристалічною граткою [3, 4]. В Україні цей принцип вперше використали під час опрацювання промислових технологій виробництва труб підвищеної корозійної тривкості з аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей [5, 6]. Інформація про його застосування до матеріалів з об'ємноцентрованою граткою, притаманною низьколегованим ферито-перлітним сталям, у літературі відсутня.

Нижче вивчено і оцінено корозійну тривкість труб з низьколегованої ферито-перлітної сталі 06X1-Y, отриманих за комплексною технологією та новою концепцією ЗГК матеріалів.

Матеріали та методи досліджень. Використовували сталь з регламентованими вмістом і співвідношенням хімічних елементів (1,1...1,3% Cr; $\leq 0,06$ C; $\leq 0,6$ Mn; $\leq 0,010$ S; $\leq 0,020$ P; 0,02...0,08% Nb) і обмеженою (≤ 1 бала за ГОСТ 1778) концентрацією шкідливих сульфідних неметалевих включень, зокрема, сульфідів марганцю [7], та виготовлені з неї нафтогазопровідні труби $\varnothing 76...114$ mm. Структуру сталі вивчали методами світлової металографії і електронної мікроскопії. Для ідентифікації СМ зерен α - α у фериті і міжфазних меж α - γ між феритом і перлітними колоніями розробили металографічну методику, засновану на характерних ознаках СМ. Енергію меж зерен визначали за рівняннями Херрінга і Юнга [8, 9]. Труби випробовували гравіметричними і електрохімічними методами у таких розчинах: хлоридному, хлоридно-ацетатному, сірчаної кислоти і тіосечовини, у високомінералізованій пластовій воді, а також на тривкість проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневого розтріскування (ВР) за методиками NACE TM 0177 і NACE TM 0284, відповідно. Результати порівнювали з одержаними для сталі 20 за ГОСТ 8732, яку сьогодні застосовують у нафтогазовидобувній галузі.

Результати та їх обговорення. На основі концепції ЗГК полікристалічних матеріалів розробили комплексну технологію виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної тривкості з низьколегованої сталі 06X1-Y, яка містить контрольоване рекристалізаційне вальцювання, що складається з прошивання суцільної трубної заготовки за температур 1190...1200°C, вальцювання отриманої гільзи на автоматичному і вальцівних станах при 1050...950°C і калібрування готових труб при 850...900°C [7]; термічну обробку за розробленим режимом: гартування і подвійний високий короткочасний відпуск за температур, максимально наближених до температур початку фазового $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення [8], яку застосовують, щоб підвищити тривкість до СКРН та характеристики міцності труб. Виявили, що труби з цієї сталі мають дрібнозернисту ферито-перлітну структуру без перлітної смугастості (рис. 1a). Вперше застосовуючи розроблену методику [9, 10], у структурі сталі ідентифікували спеціальні низькоенергетичні межі зерен α - α у фериті і міжфазні α - γ між феритом і колоніями перліту. Вони характеризуються близькими до 180° протилежними їм кутами у потрійних стиках (стрілки на рис. 1b і c), наявністю зигзагоподібних фасеток (межа виділеної

(A) перлітної колонії на рис. 1c), і рідше – четверними стиками. Встановлено також підвищений (до 23%) вміст СМ.

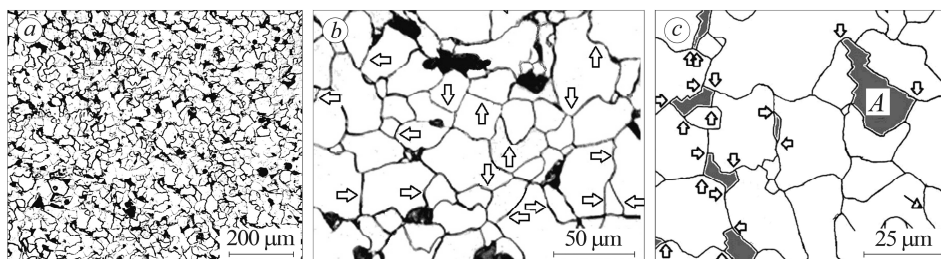


Рис. 1. Структура труб зі сталі 06X1-У:
a – загальна; *b* – СМ α - α ; *c* – СМ (СМ вказано стрілками).

Fig. 1. Structure of 06X1-U steel tubes:
a – general; *b* – special boundaries (SB) α - α ; *c* – SB α - γ . (SB are shown by arrows).

Питому поверхневу енергію меж α - α і α - γ розраховали за співвідношенням Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$ (тут α_1 , α_2 і α_3 – кути у потрійних стиках меж феритних зерен і міжфазних меж, а γ_1 , γ_2 і γ_3 – поверхневий натяг цих меж). Виявили, що енергія СМ становить 38...73 erg/cm², що значно (до 20 разів) нижче, ніж енергія звичайних меж (780 erg/sm²).

Раніше, досліджуючи труби з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, довели високу корозійну тривкість СМ зерен проти звичайних та їх позитивний вплив на корозійну тривкість сталей загалом [6–8]. Тому, логічно припустити, що за підвищеного вмісту СМ у структурі труб зі сталі 06X1-У, отриманих за технологією ЗГК, також зростатиме їх корозійна тривкість.

За результатами комплексних досліджень встановили значну перевагу труб з цієї сталі за корозійною тривкістю проти труб зі сталі 20 (ГОСТ 8732):

- вони мали приблизно у 40 разів нижчу швидкість корозії під час випробувань зразків гравіметричним методом упродовж 1500 h у модельному хлоридно-ацетатному розчині 0,1N NaCl + 0,5 g/l CH₃COOH (табл. 1, випробування 1);

- менш схильні до наводнювання за катодної поляризації зразків у розчині сірчаної кислоти і тіосечовини (1N H₂SO₄ + 1,5 g/l CS(NH₂)₂), де інтенсивно виділявся водень; густина катодного струму на катодній поляризаційній кривій майже вдвічі нижча, ніж для сталі 20 (рис. 2), а під час витримки в ньому за потенціалу $E = -1,2$ V упродовж 4 h – майже у 5 разів нижча (табл. 1, випробування 2);

- володіють у 2,7 рази меншою швидкістю корозії під час випробувань на ВР у насиченому сірководнем розчині за методикою NACE TM 0284 (табл. 1, випробування 3);

- струм розчинення на анодній поляризаційній кривій (АПК) у розчині 0,1 N NaCl знижувався майже у 250 разів, тобто підвищувалась їх корозійна тривкість після тривалої експлуатації у високомінералізованій пластовій воді хлор-кальцієвого типу (pH 4.8) з вмістом до 150 g/l іонів СГ, до 235,7 g/l мінеральних солей сірчаної і азотної кислот, до 60 CO₂ і до 5 mg/l H₂S за температури 15...50°C і тиску 6...11 МПа (табл. 1, випробування 4; рис. 3).

За механічними властивостями труби зі сталі 06X1-У відповідали класу міцності Х42-Х46 за вимогами стандарту API 5L і характеризувалися високою пластичністю, в тому числі ударною в'язкістю, за від'ємних температур (табл. 2).

Мікролегування сталі ніобієм сприяло підвищенню характеристик міцності труб на 20...25%. Відомо, що для забезпечення високої тривкості проти СКРН труби з низьколегованих сталей повинні мати структуру відпущеного мартенситу з рівномірно розподіленими дрібнодисперсними карбідами. Її найчастіше забез-

печують гартуванням і високим тривалим відпуском (наприклад, при 650°C упродовж 1 h). Оскільки на деяких металургійних і трубних заводах нема термічного обладнання для тривалого відпуску, то, щоб підвищити тривкість труб зі сталі 06X1-Y до СКРН, розробили режим їх короткочасної термічної обробки, яку можна використовувати у прохідних печах.

Таблиця 1. Результати порівняльних корозійних випробувань труб зі сталей 06X1-Y і 20

Сталь	Випробування 1	Випробування 2	Випробування 3	Випробування 4
	V_{corr} (mm/year), у 0,1N NaCl + + 0,5 g/l CH ₃ COOH	$\lg I_c$ [A/cm ²], у 1N H ₂ SO ₄ + + 1,5g/l CS(NH ₂) ₂ ; $E =$ $= -1,2$ V (n.h.e.), 4 h	V_{corr} (mm/year), методика NACE TM 0284	$\lg I_a$ [A/cm ²], АПК; 0,1 N NaCl; $E = -0,1$ V (n.h.e.)
06X1-Y	0,03	0,3	0,3	2×10^{-4}
20	1,2	1,5	0,8	5×10^{-2}
Перевага сталі 06X1-Y	У 40 разів	У 5 разів	У 2,7 рази	У 250 разів

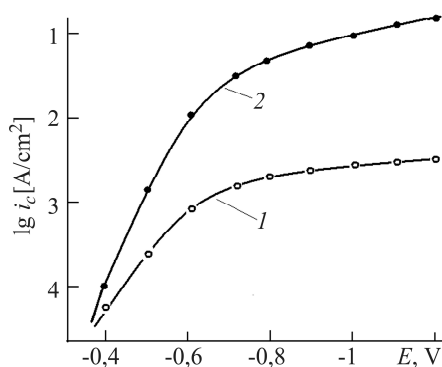


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Катодні поляризаційні криві сталей 06X1-Y (1) і 20 (2) у розчині 1 N H₂SO₄ + 1,5 g/l CS(NH₂)₂.

Fig. 2. Cathode polarization curves of 06X1-Y steels (1) and 20 (2) in 1 N H₂SO₄ + 1.5 g/l CS(NH₂)₂ solution.

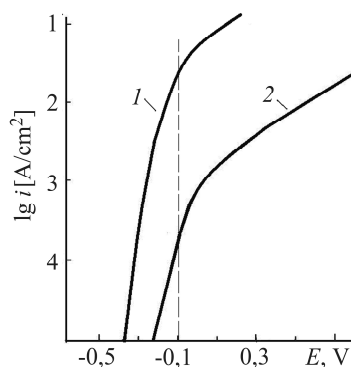


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Анодні поляризаційні криві зразків труб зі сталі 06X1-Y в розчині 0,1 N NaCl: 1 – до експлуатації; 2 – після.

Fig. 3. Anode polarization curves on the samples of 06X1-Y steel pipes in 0.1 N NaCl solution: 1 – before service; 2 – after service.

Виявили, що для знеміцнювання загартованої сталі під час короткочасного відпуску (до 10 min) температура нагріву має бути не нижче 750°C. Але через близькість цієї температури до температур початку фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення сталі (A_{c1}) існує ймовірність утворення в структурі мікрооб'ємів невідпущеного мартенситу, через що різко знижується тривкість проти СКРН і ударна в'язкість за від'ємних температур. Щоб уникнути цього, запропонували після першого короткочасного відпуску при температурі $t_1 = A_{c1} - 10^\circ\text{C}$ ($\approx 750^\circ\text{C}$) здійснювати другий при $t_2 = A_{c1} - 20 \dots 30^\circ\text{C}$ ($\approx 730 \dots 720^\circ\text{C}$). Це сприяло додатковій коагуляції і

сфероїдизації карбідів і забезпечувало відсутність невідпущеного мартенситу (рис. 4а). Розміри карбідів становили 60... 80 Nm (рис. 4b). Методами електронної мікроскопії, мікродифракції й подвійних стереографічних проекцій доведено збереження СМ у структурі сталі також після вказаної термічної обробки [10].

Таблиця 2. Механічні властивості зразків з 30 партій труб зі сталі 06Х1-У

Розміри труб, mm	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	δ_5 , %	KCV ⁻⁶⁰ , J/sm ²
	MPa				
Ø76...114 × 6...9	420...460	300...345	0,71...0,75	32...37	280.....350
Вимоги API 5L до труб групи міцності X 42/X 46	Не менше		Не більше	Не менше	Не менше
	420 / 441	294 / 322	0,93	23 / 22	14,7

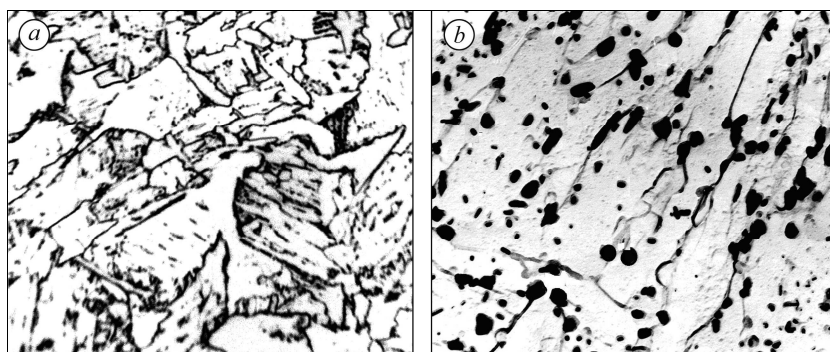


Рис. 4. Мікроструктура сталі 06Х1-У після термічної обробки:
a – світлова мікроскопія; × 1500;
b – електронна (вуглецева репліка з витяганням); × 22 000.

Fig. 4. Microstructure of 06X1-U steel after heat treatment: *a* – light microscopy; × 1500;
b – electron microscopy (carbon replica with extract); × 22 000.

Термічна обробка за цією технологією також підвищила тривкість нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У проти СКРН, що розширює можливість їх застосування на родовищах, які містять сірководень, а також збільшила міцність труб до класу X 56 за стандартом API 5L ($\sigma_B \geq 525$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 395$ МПа) зі збереженням високої пластичності ($\delta_5 \geq 34$ %, KCV⁻⁶⁰ ≥ 250 J/cm²).

ВИСНОВКИ

Розроблено технологію виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної тривкості з низьколегованої сталі регламентованого хімічного складу, яка містить контрольоване вальцювання за принципом зернограничного конструювання матеріалів. Вперше в структурі труб з ферито-перлітної сталі 06Х1-У визначено спеціальні межі α - α і α - γ , оцінено їх кількість і поверхневу енергію. Встановлено суттєво вищу корозійну тривкість труб з цієї сталі проти труб зі сталі 20 у середовищах, притаманних нафтогазовидобувній галузі. Створено технологію короточасної термічної обробки труб з низьколегованих сталей, яка підвищує їх тривкість проти СКРН і поліпшує механічні властивості. Принцип зернограничного конструювання матеріалів і розроблені технології підвищення корозійної тривкості труб можна поширити на інші види прокату з низьколегованих сталей.

1. Завьялов В. В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 332 с.

2. *Watanabe T.* Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // *J Mat. Sci.* – 2011. – **46**, № 12. – P. 4095–4115.
3. *Improvement* of intergranular stress corrosion crack susceptibility of austenite stainless steel through grain boundary engineering / W. Jin, S. Yang, H. Kokawa, Z. J. Wang, and Y. S. Sato // *J. Mat. Sci. Techn.* – 2007. – **23**, № 6. – P. 785–789.
4. *Microstructural* evolution and solidification cracking susceptibility of grain boundary engineered fully austenitic stainless steel / S. Tokita, K. Kadoi, Y. Kanno and H. Inoue // *Weld World.* – 2020. <https://DOI.org/10.1007/s40194-020-00865-8>.
5. *Сухомлин Г. Д., Дергач Т. А.* Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2008. – № 6. – С. 50–53.
6. *Дергач Т. О., Сухомлин Г. Д.* Теоретичні та технологічні основи розробки інноваційних технологій виробництва труб з високолегованих сталей // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – Спец. вип. № 12: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – С. 153–158.
7. *Дергач Т. А.* Комплексные исследования нефтегазопроводных труб, изготовленных по энергосберегающей технологии // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2009. – № 3. – С. 100–103.
8. *Большаков В. И., Дергач Т. О., Сухомлин Г. Д.* Спосіб поліпшення структури і властивостей труб з низьколегованих сталей // *Металознавство та терм. обробка металів.* – 2019. – **84**, № 1. – С. 13–17.
9. *Сухомлин Г. Д.* Специальные границы в феррите низкоуглеродистых сталей // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2013. – № 9. – С. 1237–1249.
10. *Большаков В. И., Сухомлин Г. Д., Дергач Т. О.* Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ , α і $\alpha + \gamma$ фазовим станом // *Вісник Придніпровськ. держ. академії будівництва та архітектури.* – 2017. – **229–230**, № 3. – С. 10–21.

Одержано 16.07.2020