

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Мазова Елена Павловна

ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ТРУБНОГО ПРОКАТА С ПОВЫШЕННОЙ
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ НА НШПС 2000

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

2.6.4 Обработка металлов давлением

Научный руководитель: к.т.н Ионов Сергей Михайлович

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЕЙ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ	10
1.1 Коррозия нефтепромыслового трубопровода.....	10
1.2 Неметаллические включения как основной фактор коррозии	15
1.3 Современные методы исследования неметаллических включений в стали	18
1.4 Особенности производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью для нефтепромысловых труб	22
1.4.1 Технологические механизмы формирования показателей качества рулонного проката на НШПС 2000	22
1.4.2 Влияние микролегирующих элементов на структуру стали.....	27
1.5 Основные нормативные требования к рулонному прокату класса прочности К52 для нефтепромысловых труб	32
1.6 Цели и задачи исследования	37
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1 Материалы исследования	39
2.2. Методы исследования.....	47
2.2.1 Исследование химического состава	47
2.2.2 Исследование механических свойств.....	47
2.2.3 Исследование микроструктуры и фазового состава сталей	48
2.2.4 Исследование неметаллических включений и коррозионных свойств.....	48
2.2.4 Расчет остаточный (мозаичных) напряжений	51
2.2.5 Исследование деформационно-скоростных и температурных параметров	51
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ	59
3.1 Сравнительное исследование коррозионной стойкости труб.....	60
3.2 Исследование начального коррозионного разрушения металлической матрицы вокруг различных неметаллических включений в трубных сталях	69
3.3 Выводы по главе.....	82

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ	83
4.1 Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали	83
4.2 Определение эффективной концепции легирования трубной стали с повышенной коррозионной стойкостью	87
4.3 Выводы по главе	93
ГЛАВА 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУЛОННОГО ПРОКАТА	95
5.1 Анализ термокинетических диаграмм для выбранных композиций микролегирования разрабатываемого проката	95
5.2 Экспериментальное моделирование режимов производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью	101
5.3 Построение и анализ термокинетических диаграмм образцов проката разработанного химического состава	107
5.4 Моделирование производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью	110
5.5 Анализ температурно-скоростных и деформационных параметров прокатки для разработанной стали	116
5.6 Выводы по главе	121
ГЛАВА 6 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА РУЛОННОГО ПРОКАТА С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ	123
6.1 Освоение на НШПС 2000 ПАО «Северсталь» промышленного производства рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкости	123
6.2 Опытно-промысловые испытания разработанного проката	132
6.3 Выводы по главе	143
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	146
Приложение А	158
Приложение Б	159

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения устойчивого развития металлургической промышленности в перспективе до 2030 года Министерством промышленности и торговли Российской Федерации в качестве основных стратегических целей были определены следующие: увеличение потребления отечественной металлопродукции на внутреннем рынке, повышение уровня переработки металла и развития производства металлопродукции высоких переделов, а также бесперебойное обеспечение металлургических предприятий критически важным сырьем, оборудованием, комплектующими и материалами». При этом отмечено, что одним из основных векторов развития внутреннего спроса в металлургии является в том числе развитие производства оборудования для новых экологически чистых технологий, содействие технологическому перевооружению предприятий, развитие производства продукции для оснащения нефте- и газопромислов [1]. С учетом возрастной структуры существующих нефте- и газопроводов ожидается реализация обширной программы по ремонту и замене линейной части. Все это обуславливает необходимость совершенствования научно-исследовательских разработок в области производства новых видов металлопродукции, таких как конструкционные трубные стали повышенной коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности.

Одной из важнейших задач для топливно-энергетического комплекса Российской Федерации является повышение эксплуатационных характеристик и качества нефтепромысловых труб, которые во многом определяют эффективность нефтедобычи, а также экологическую обстановку и их экономическую безопасность.

В процессе эксплуатации нефтепромысловые трубы контактируют прежде всего со средой (флюидом), которая характеризуется повышенной коррозионно-эрозионной активностью. Это связано со сложным коррозионно-активным характером транспортируемой водонефтяной смеси, которая часто содержит растворенные попутные нефтяные газы, имеет высокую степень минерализации, а также взвесь механических частиц (например, горных пород). Все это приводит к коррозионным повреждениям, отказам трубопроводов и, соответственно, аварийным ситуациям в системах.

Для изготовления нефтепромысловых труб в основном используют рулонный горячекатаный прокат, уровень коррозионной стойкости которого определяется свойствами и структурой этого проката, получаемого на широкополосовых станах. В связи с этим, основная металлургическая задача в части обеспечения безаварийной работы нефтепромысловых трубопроводов заключается в совершенствовании технологии

производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью для нефтепромысловых труб.

Структурно-фазовые характеристики металла в большей степени определяют уровень механических и эксплуатационных свойств трубного проката. Необходимая структура формируется в основном на стадии охлаждения после прокатки на непрерывных широкополосовых станах. В связи с этим особое значение приобретает выбор легирующей и микролегирующей композиции, а также оптимизация режима прокатки и охлаждения. Для обеспечения высоких показателей коррозионной стойкости рассматриваемого сортамента необходимо также определить технологический режим выплавки стали для минимизации влияния примесных элементов, в том числе неметаллических включений. Эти выводы и определили цель и задачи данной диссертационной работы.

Цель работы – исследование и совершенствование технологии производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000 для изготовления электросварных прямошовных труб.

Для достижения указанной цели поставлены **следующие задачи**:

1 Провести анализ производственных факторов, оказывающих влияние на коррозионную стойкость проката и устойчивость к разрушению при низких температурах. В частности, исследовать влияние неметаллических включений в прокате на его эксплуатационные характеристики.

2 Разработать методику экспериментального исследования состава и объемного распределения неметаллических включений в низколегированном малоуглеродистом металлопрокате, позволяющую оценить его коррозионную стойкость;

3 Провести анализ зависимости характера структурообразования низколегированного малоуглеродистого рулонного проката от технологических факторов его производства на НШПС 2000, включая состав легирующей композиции;

4 Определить требуемые структурно-фазовые характеристики проката рассматриваемого сортамента, получение которых обеспечивает повышение прочностных характеристик и коррозионной стойкости готовой продукции;

5 Для разработанного состава низколегированного малоуглеродистого проката провести построение и выполнить анализ термокинетических диаграмм (ТКД) для определения рациональных температурно-скоростных режимов охлаждения полосы на НШПС 2000.

6 Определить рациональные деформационные режимы прокатки НЛЗ из стали разработанного химического состава на основе исследования реологических свойств и

энергосиловых параметров процесса на испытательном комплексе Gleeble Dynamic Systems 3800.

7 Разработать технологические рекомендации по производству рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000 и провести их опробование в производственных условиях.

8 Провести комплексную оценку эксплуатационных свойств, включая структуру, механические свойства и коррозионную стойкость, промышленных образцов рулонного проката CORDIS (07ХНД) класса прочности К52.

9 Оценить эффективность разработанных технических решений на основе натуральных коррозионных испытаний образцов проката в условиях отечественных нефтепромыслов.

Научная новизна:

1 Разработан способ экспериментального исследования объемного (3D) состояния неметаллических включений в стали, позволяющий качественно и количественно оценивать их ключевые характеристики (морфология, состав, размер, концентрация в металле), а также определять степень их влияния на коррозионную стойкость низколегированного трубного проката. Установлено, что определяющее влияние на коррозионную стойкость низколегированных малоуглеродистых трубных сталей рассматриваемого сортамента оказывают неметаллические включения на основе алюмомагниево-шпинели.

2 Дана аналитическая оценка влияния легирующих элементов на механические свойства и коррозионную стойкость трубного проката рассматриваемого сортамента, на основе которой разработана система легирования для класса прочности К52.

3 На основе выполненных дилатометрических исследований и построенных термокинетических диаграмм (ТКД) установлен характер структурообразования трубного рулонного проката с предложенной системой легирования в условиях ускоренного последеформационного охлаждения в потоке НШПС 2000.

4 В результате проведенных пластометрических исследований, выполненных на испытательном комплексе Gleeble Dynamic Systems 3800, определены значения сопротивления деформации, использованные для расчета энергосиловых параметров процесса прокатки при производстве разработанного вида проката на НШПС 2000.

Практическая значимость и реализация работы в промышленности:

1 Определены требования к химическому и структурно-фазовому составу проката для изготовления сварных прямошовных промысловых труб, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость стали при минимальном содержании коррозионно-

активных неметаллических включений. Разработаны температурно-скоростные и деформационные режимы горячей прокатки с ускоренным охлаждением рулонных полос, обеспечивающие получение необходимых прочностных характеристик проката, соответствующие классу прочности К52.

2 Предложен новый химический состав стали для изготовления рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью CORDIS (07ХНД) класса прочности К52.

3 Разработана технология производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью CORDIS (07ХНД) класса прочности К52 в условиях НШПС 2000 ПАО «Северсталь».

4 Определены значения сопротивления деформации и проведен расчет энергосиловых параметров процесса прокатки при производстве разработанного вида проката на НШПС 2000.

5 Разработанная технология с положительным результатом прошла промышленное опробование и внедрена на НШПС 2000 ЛПЦ-2 ПАО «Северсталь». Изготовлены промышленные партии рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкостью в толщинах 6 – 12 мм. Всего по разработанной технологии изготовлено более 40 тыс. т проката (Приложение А).

6 Результаты опытно-промышленных коррозионных испытаний сварных нефтепромысловых труб, изготовленных из разработанного проката CORDIS, в условиях ряда отечественных нефтепромыслов показали их более высокую эксплуатационную стойкость в сравнении с базовыми марками трубных сталей (13ХФА, 09Г2С).

7 Результаты работы использованы при выполнении научного проекта по созданию высокотехнологичного производства в рамках НИОКТР «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» в рамках договора №02.G25.31.0141 по постановлению Правительства РФ №218 от 09.04.10, шифр 2015-218-06-034.

Научные положения, выносимые на защиту:

1 Оценка характера процессов структурообразования при производстве низколегированного малоуглеродистого проката рассматриваемого сортамента, установленная по результатам металлофизического анализа термокинетических диаграмм, полученных с использованием деформационного дилатометра;

2 Результаты исследований по влиянию технологических параметров производства рулонного проката из низколегированных малоуглеродистых сталей,

включая состав легирующей композиции, на формирование структурно-фазовых характеристик, а также механических и эксплуатационных свойств;

3 Температурно-скоростная зависимость временного сопротивления от деформационного воздействия (температуры и скорости) для расчета сопротивления деформации при прокатке для разработанного химического состава стали;

4 Оригинальная методика экспериментального исследования состава и объемного распределения неметаллических включений в низколегированном металлопрокате рассматриваемого сортамента, позволяющая оценить степень влияния этих включений на коррозионную стойкость;

5 Технологические режимы производства рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкостью класса прочности K52, реализованные на НШПС 2000 ПАО «Северсталь»;

6 Результаты опытно-промышленных испытаний эксплуатационной стойкости промышленных образцов разработанного проката в условиях ряда отечественных нефтедобывающих предприятий.

Апробация: Основные положения и результаты работы представлены на ряде следующих научных мероприятиях: производственно-технической конференции «Промысловые трубопроводы – 2017», 19-21 апреля 2017 г. Москва, II-й Международной научно-технической Конференции «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности», 6-8 сентября 2017г., Самара, 15ой Международной школе-конференции для молодых ученых и специалистов, Москва, 23 – 27 октября 2017 г., НИЯУ МИФИ, The 10th International Conference of CLEAN STEEL, 18-20 September 2018, Budapest, II Международной конференции «КОРРОЗИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ» - CORROSION OIL&GAS 2019 20-22 мая 2019 г., Санкт-Петербург, Россия, Научно-практической конференции «ПРОМЫСЛОВЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ 2020» 03-04 марта 2020г., Екатеринбург, Россия. Премией «Молодые ученые 2019» (диплом II степени) была отмечена работа по теме данного исследования: «Разработка трехмерной системы анализа состава и структуры коррозионно-активных неметаллических включений в стальной металлопродукции для повышения эксплуатационного ресурса газонефтепроводной инфраструктуры РФ», а также работа по теме: «Разработка рулонного проката с повышенной хладостойкостью и коррозионной стойкостью для нефтегазовых труб нового поколения» (диплом III степени). Разработки автора были отмечены золотой медалью «Металл-Экспо`2020» за создание и освоение технологии производства низколегированного рулонного проката для нефтегазопроводных труб с повышенной хладостойкостью и коррозионной стойкостью

«Cordis» класса прочности K52-K56. В 2022 году диссертантом была получена степень лицензиата технических наук в области материаловедения и инжиниринга в КТН Королевском технологическом институте, Стокгольм, Швеция, по результатам доклада на тему «Неметаллические включения в нефтепромысловых трубопроводах и их влияние на коррозионную стойкость».

Личный вклад автора включает организацию и непосредственное участие при проведении лабораторных, теоретических и экспериментальных исследований. Автором лично проведен анализ современных технологических тенденции производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью для изготовления электросварных нефтепромысловых труб, разработано обоснование основных научных и технических положений, выносимых на защиту. При участии автора также выполнены все промышленные испытания и подготовлено внедрение результатов работы в условиях действующего производства на НШПС 2000 ПАО «Северсталь».

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 2 статьи в журналах, входящих в БД Scopus, получено 6 патента.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Ионову Сергею Михайловичу и научному консультанту Тихонову Сергею Михайловичу за большую поддержку, оказанную за время выполнения исследований, терпение и время, потраченное на совместные научные дискуссии по теме работы, Кузнецову Денису Валерьевичу за помощь и ценные советы по теме научной работы. Также выражает благодарность Мишневу Петру Александровичу за активную консультацию и поддержку при организации и получении производственных результатов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 57 таблиц. Список использованных источников включает 132 наименования отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЕЙ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

1.1 Коррозия нефтепромыслового трубопровода

В последние десятилетия листовой и рулонный трубный прокат являются наиболее востребованными видами металлопродукции. Это связано с широким использованием данного вида металлопродукции для производства сварных прямошовных труб малого и среднего диаметра (промысловых труб). Указанный сортамент сварных труб предназначен для обустройства промысловых газонефтепроводов в рамках реализации ряда масштабных проектов освоения новых и поддержания работоспособности старых месторождений углеводородного сырья. Трубы для нефтегазовой отрасли традиционно составляет основу бизнеса крупнейших мировых трубных компаний.

Промысловые (линейные) трубопроводы, которые используются для доставки углеводородного сырья от скважины до нефтесборных пунктов, а далее до установок комплексной подготовки нефти и до головных насосных станций, являются важнейшим элементом инфраструктуры систем нефтедобычи. Расширение географии добычи и транспортировки нефти и газа в районы Крайнего Севера с тяжелыми климатическими и природными условиями обуславливает необходимость выполнения специальных требований к показателям качества (хладостойкость, коррозионная стойкость, стабильная прочность, хорошая свариваемость) металла этих труб, т.е. рулонного и листового проката. Для повышения эффективности работы трубопроводной системы и совершенствования инфраструктуры нефтяных и газовых месторождений в условиях увеличения объемов добычи должны использоваться трубы, гарантирующие надежную эксплуатацию при повышенном рабочем давлении, т.е. трубы со стабильным уровнем прочностных и вязкостных свойств [2].

Углеродистые и низколегированные стали, используемые в нефтепромысловых трубопроводных системах, не всегда характеризуются достаточно высокой коррозионной стойкостью. Статистика показывает, что около 90 % аварий на промысловых нефтепроводах являются следствием коррозионных повреждений, из них 42 % труб не выдерживают 5 лет эксплуатации, а 17 % - даже 2-х лет. Эти цифры различаются от месторождения к месторождению, но остаются достаточно высокими. При этом основной причиной выхода труб из строя является обычно локальная (язвенная, ручейковая) коррозия. На рисунке 1.1 представлены фрагменты аварийных нефтепромысловых труб на основных месторождениях АО «Газпромнефть» диаметром от 73 мм до 159 мм, полученные

после эксплуатации на месторождениях АО «Газпромнефть-Хантос» г. Ханты-Мансийск, АО «Газпромнефть-Оренбург» г. Оренбург, АО «Сибнефть-Ноябрьскнефтегаз» г. Ноябрьск.



Рисунок 1.1 – Вид локальной коррозии промысловых труб: а – труба $\text{Ø}114 \times 10$ мм; б – труба $\text{Ø}89 \times 6$ мм; в – труба $\text{Ø}114 \times 10$ мм

Разнообразие природно-геологических условий нефтяных месторождений и связанных с ними технологий нефтедобычи приводят как к существенным различиям составов транспортируемых потоков в промысловых трубах, так и к их повышенной коррозионной активности. При этом условия эксплуатации нефтегазодобывающих трубопроводов изменяются значительно как в пределах одного месторождения, так и в различных регионах.

Одной из важных особенностей разработки нефтяных и газовых месторождений является то, что вместе с добываемыми нефтью и газом из скважин, как правило, поступает большое количество пластовой воды. В случае, если содержание этих вод составляет более 30 %, считается, что это среда относится к коррозионно-активной. Повышенные содержания пластовой воды в транспортируемой смеси приводят к ускоренному развитию коррозионных процессов и, тем самым, период работы трубопровода не превышает и одного года.

Комплексное воздействие различных условий ускоряет коррозию в трубопроводах. Это включает в себя состав перекачиваемой нефти и газа, характеристики воды в скважинах, сезонные изменения в окружающей среде, присутствие абразивных материалов, а также температурные условия и повышенные эксплуатационные давления в системах. Взаимодействие этих элементов приводит к специфическим типам коррозионного разрушения.

На разных нефте- и водосборах встречаются различные типы подземных вод. На предприятиях нефтегазодобычи ведется ежедневный анализ состава подземных вод, так как

именно состав этой воды определяет степень коррозионной агрессивности транспортируемых жидкостей по трубопроводу.

Для систематизации состава подземных вод в соответствии с их основными характеристиками используется классификация В.А. Сулина и Ч. Пальмера [3]. Авторами предложено разделять глубинные воды по химическому составу в соответствии со следующими типами: хлоркальциевому, гидрокарбонатно-натриевому и в незначительной степени к хлормагниевому и сульфатно-натриевому [3]. Большинство подземных вод в районах добычи нефти и газа характеризуются как хлоркальциевые в глубоких местах и гидрокарбонатно-натриевые в континентальных зонах. В глубинных слоях присутствует хлормагниевая вода, выступающая в роли промежуточного звена для трансформации в хлоркальциевый тип. Изредка наблюдается прямой переход от гидрокарбонатно-натриевого к хлоркальциевому типу пластовых вод.

Изменение уровня минерализации пластовых вод на нефтегазовых месторождениях оказывает влияние на их способность растворять газы. Пластовые воды включают в себя растворенные газы общего типа (как кислород и азот) и углеводороды (включая метан, этан, пропан), при этом их растворимость убывает с увеличением содержания минералов.

Гидрохимический анализ воды из скважин в процессе добычи осуществляется для выявления изменений в составе и минерализации воды на различных этапах разработки месторождений [4-6].

Для каждого месторождения характерны свои особенности эксплуатации трубопровода, а также характер течения транспортируемой жидкости [7, 8]. Увеличение глубины скважин, применение различных методов повышения их дебита, например, дополнительное нагнетание нефтяного попутного газа, закачка в пласты пресной озерной или речной воды, другие технологические приемы приводят к повышению давления, существенному содержанию в транспортируемой среде углекислого газа, сероводорода, хлоридов, коррозионно-активных бактерий, непостоянству содержания кислорода, уровня рН среды. Транспортируемые потоки по своему составу и свойствам отличаются не только от месторождения к месторождению, но часто и от участка к участку, что усложняет понимание механизма возникновения и протекания коррозии, выявления способов предотвращения коррозионных процессов [9, 10].

Важно учитывать, что для обеспечения эффективной работы скважины необходимо выбрать состав закачиваемой жидкости и использовать соответствующие технологии и оборудование. Значительное влияние на интенсивность коррозионных процессов оказывает характер трассы и движения потока в трубопроводе. Предполагается, что важной причиной «ручейковой» коррозии является наличие в транспортируемой среде абразивных

составляющих, металлургических дефектов в металле, а также малая скорость течения перекачиваемой среды, так как в этом случае происходит расслоение нефтяных эмульсий с образованием водяного подслоя, выносом механических примесей и их последующим отложением в трубе.

Так, например, ускорению «ручейковой» коррозии способствует повышение твердости металла (в 2,0 – 2,5 раза) на нижней поверхности трубы по сравнению с исходным состоянием в результате наклепа, вызванного действием абразивных частиц [11]. Кроме того, «ручейковая» коррозия усиливается с ростом агрессивности транспортируемого потока (H_2S , CO_2 , минерализация и т.п.), действующим в стенке трубы, растягивающим остаточным напряжением металлургического происхождения и напряжением от давления транспортируемой жидкости. Гидравлические удары, мощные вибрации, возникающие в момент прохождения газовых пробок, периодичность которых может изменяться от 1 – 2 часов до 15 – 25 в минуту, также увеличивают скорость коррозионных процессов.

Считается, что основными причинами низкой коррозионной стойкости низколегированных сталей является прежде всего ее химический состав, содержащий недостаточное количество легирующих компонентов, влияющих на коррозионные свойства, большое количество в стали вредных примесей, таких как сера, фосфор, водород, и присутствие неметаллических включений [12-14]. Особое внимание уделено, в том числе влиянию микро и макроструктуры металла, наличие и степень внутренних и поверхностных дефектов готового проката для труб [12-19].

Для углеродистых и низколегированных сталей наиболее опасной является локальная коррозия: питтинговая и язвенная. Известно, что наибольшее влияние на образование питтингов оказывают неметаллические включения такие как сульфиды и окисульфиды [20]. Особой склонностью к язвенной коррозии обладают низколегированные и углеродистые и стали при их эксплуатации в хлорсодержащих средах [21].

На рисунке 1.2 представлена зависимость коэффициента питтингообразования и скорости коррозии образцов-свидетелей коррозии на Самотлорском месторождении от общего содержания серы в стали. Эти данные подтверждают, что содержание сульфидных включений в стали оказывает существенное влияние на развитие процессов локальной коррозии. Известно также, что сульфиды являются самой неустойчивой фазой в стали, в первую очередь растворяющейся при контакте с водной средой, содержащей большое количество хлор-ионов [21]. Содержание сульфидных включений в готовой стали и размеры включений четко коррелируют с содержанием серы в металле [22].

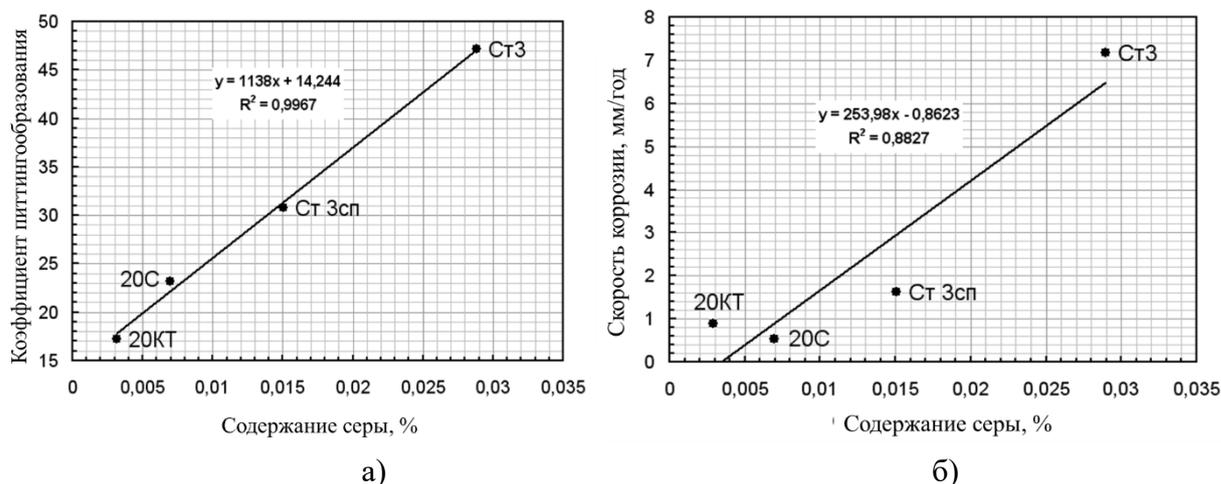


Рисунок 1.2 – Зависимость коэффициента питтингообразования от содержания серы в стали (а) и зависимость скорости коррозии образцов-свидетелей на Самотлорском месторождении от содержания серы в стали (б) [21]

Основной причиной питтинговой коррозии называют дефектность (неоднородность) структуры металла. Для развития этого вида коррозии должны быть выполнены следующие условия [23]:

- пассивное состояние металла;
- наличие дефектов пассивирующей пленки, например пор, структурной неоднородности, неметаллических включений. Такие места на поверхности металла, как ребра, порезы, границы покрытий подвержены питтингообразованию;
- одновременное присутствие в растворе активаторов коррозии и пассиваторов металла. К числу активаторов в водных растворах можно отнести ионы Cl^- , Br^- , CN^- , SO_4^{2-} и другие. Пассиваторами могут быть ионы, содержащие кислород, например, OH^- , ClO_4^- , NO_3^- и т.д. Вода, постоянно присутствующая в промышленных трубах, является универсальным пассиватором.

На склонность стали к локальной коррозии также могут оказывать влияние термическая и пластическая обработка металла. Недостаточная степень деформации может приводить к росту склонности металла к коррозии, а деформация повышающая однородность структуры может способствовать росту коррозионной стойкости [14].

Причинами язвенной коррозии углеродистых и низколегированных сталей могут являться структурные и структурно-фазовые составляющие металла, присутствие неметаллических включений, содержащих кальций, для углеродистых сталей – сульфидов марганца [24]. Для сталей с ферритно-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки перлитных выделений.

Повышению стойкости к питтинговой коррозии способствует изменение химического состава стали за счет добавления легирующих элементов (Cr, Mo, Nb, V),

снижения вредных примесей ($S < 0,003$, $P < 0,005$), повышение чистоты по неметаллическим включениям (главным образом по сульфидам и окисульфидам) не более 0,5 балла по ГОСТ 1778-70 за счет использования кальция в качестве раскислителя при обработке жидкой стали. Снижение уровня серы и кальциевая обработка стали вместе с регулированием содержания марганца и процессами закалки и отжига, значительно улучшают устойчивость трубной стали к водородному растрескиванию [10, 25].

1.2 Неметаллические включения как основной фактор коррозии

Размеры и количество неметаллических включений в стали значительно меньше общего объема стали. Однако именно они оказывают наибольшее влияние на механические и коррозионные свойства. В ряде случаев наличие включений приводит к разрушению металлических конструкций.

Изучению влияния неметаллических включений на склонность к водородному растрескиванию и сульфидному растрескиванию под напряжением посвящено большое количество исследований [26-28]. Отмечено влияние всех типов неметаллических включений на процесс коррозионного растрескивания под напряжением и растрескивания, инициированного водородом, причем наиболее опасными являются включения сульфидов [20]. Основное влияние на процессы локальной коррозии трубных сталей оказывают сульфиды кальция и марганца [20, 24].

Наиболее распространенными типами включений, идентифицируемых в трубопроводных сталях, являются MnS , CaS , Al_2O_3 , сложные $(FeMn)S$, силикаты и двойные оксиды $FeO-Al_2O_3$ [29]. Наиболее вероятными местами зарождения трещин растрескивания под напряжением являются в основном оксидные или комплексные включения, тогда как на чисто сульфидных включениях трещины не образуются. Влияние включений MnS на сульфидное растрескивание под напряжением связано с их морфологией [30]. Некоторыми авторами [31-33] обнаружены водородные трещины, которые в основном зарождаются на включениях, обогащенных оксидами Al и Ca , при этом сульфидное включение (вкл) находится в контакте с частицей оксида. При этом микротрещины имеют тенденцию образовываться именно на оксидной составляющей.

Изучено образование трещин под напряжением, вызванных водородом, трубопроводных сталей API 5 L X100 [33]. Авторы работ установили, что при наводороживании в стали могут образовываться наводороженные пузыри, а также трещины в отсутствие внешнего напряжения. Образовавшиеся трещины в основном связаны с

оксидами алюминия, кремния, кальция и др. и полосообразными (вытянутыми) включениями сульфидов марганца MnS.

При наличии сложных неметаллических включений в стали частицы второй фазы (в оболочке включения) с шероховатыми острыми концами в металлической матрице являются эффективными ловушками для захвата водорода, а также способствуют увеличению скорости трещинообразования [34]. Кроме того, неметаллические включения часто считаются вредными для ударной вязкости сталей [35].

В серии научных работ [19-21, 36] было обнаружено, что скорость коррозии сталей, как углеродистых, так и низколегированных, в значительной степени зависит от содержания в них специфических неметаллических включений, получивших название коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). Применительно к нефтепромысловым трубопроводам отмечено влияние на коррозионную стойкость коррозионно-активных неметаллических включений двух типов: неметаллические включения, состоящие из алюминатов кальция, содержащих оксиды магния и кремния; а также включений состава алюмината кальция (при различном соотношении CaO и Al₂O₃) с оболочкой из сульфида кальция [19-21, 36, 37].

Существуют различные мнения о природе происхождения в металле коррозионно-активных неметаллических включений, механизме и степени их влияния на коррозионные процессы, способах управления составом таких включений или предотвращения их образования, удаления неметаллических включений из жидкой стали [20, 21].

В работе [38] выполнена термодинамическая оценка коррозионной активности неметаллических включений трубной стали в водосодержащих средах, в том числе в пластовых водах нефтяных месторождений. Установлено, что алюминаты кальция гидратируют в этих средах во всем диапазоне рабочих температур с образованием гидроксида кальция, а сульфиды кальция проявляют коррозионную активность в основном при температурах выше 35 – 40°C. Коррозионно-активными соединениями считаются: CaO, Al₂O₃, CaO, BaO, MgO, MnO, BaO-Al₂O₃, Al₂S₃, CaS, MgS, 2CaOSiO₂, 3CaO-2SrO₂, 4CaO-3TiO₂, 2Al₂O₃-SiO₂. При этом фазы, состоящие в основном из SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, Ce₂O₃, TiO₂, CaO-SiO₂, CaO-TiO₂, Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-2SrO₂, CeS, Ce₂S₃, ZnS, MnS не должны проявлять коррозионную активность в пластовой воде [39].

Механизм активации коррозии вокруг КАНВ представляет собой процесс, в котором водная среда активирует коррозию металла путем взаимодействия с включениями, приводя к образованию гидратов, увеличению объема и созданию растягивающих напряжений в металле. Отмечены положительные результаты по модифицированию неметаллических включений (КАНВ) церием. При введении церия в раскисленный алюминием и кальцием

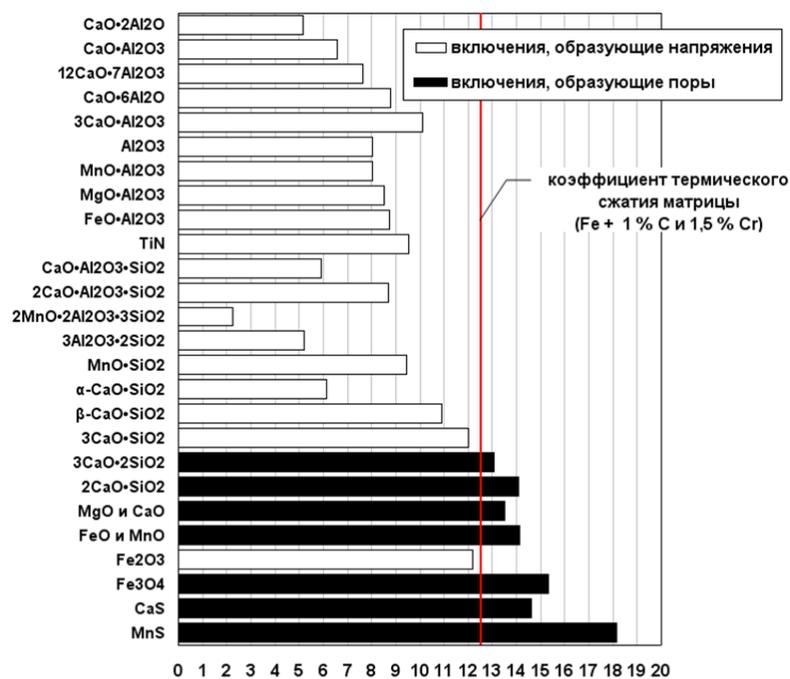
металл с низким содержанием кислорода и серы на включениях удалось получить сплошную оболочку из гидроустойчивого Ce_2O_3 , что позволило снизить содержание КАНВ в металле и уменьшить их вредное влияние [14, 21, 40].

Проникновение через микротрещины агрессивной жидкости инициирует локальную коррозию стали. На сульфидных включениях отмечено образование характерных трещин водородного растрескивания, которые под действием напряжений переходят в трещины на металле, вызывающие его расслоение.

Влияние неметаллических включений на питтинговую коррозию различных сталей широко исследовано [41-44]. Если на поверхности металла есть включение, оно прежде всего взаимодействует с агрессивной средой (Cl^- , SO_4^{2-} , H^+). Это, в свою очередь, может вызвать начальную точечную коррозию в местах, связанных с включениями. В то же время основной механизм питтингообразования во включении или в зоне вокруг включения до сих пор остается предметом дискуссий многих исследователей.

Ряд работ посвящен изучению избирательного растворения включений с последующим образованием ямки. Оксидные включения Mg, Al, Ca растворяются преимущественно по сравнению со стальной матрицей и кристаллическими включениями $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ из-за более низкого локализованного электрохимического потенциала, а также из-за термодинамической нестабильности в водном растворе при комнатной температуре [45-47]. В то же время остаточные напряжения на границе включения/матрицы, превышающие предел текучести стали, также могут способствовать формированию локальной зоны пластической деформации, запускающей локальную коррозию [47].

Известно, что инициаторами коррозионного процесса являются микротрещины и внутренние напряжения, возникающие из-за разных коэффициентов термического расширения и механических свойств между включением и стальной матрицей на границе между включением и матрицей [48, 49]. Степень влияния различных неметаллических включений на структурные напряжения в подшипниковой стали представлена на рисунке 1.3. Включения, коэффициент термического сжатия которых больше, чем у матрицы образуют поры; включения, коэффициент термического сжатия которых меньше, чем у матрицы образуют растягивающие напряжения.



Кoeffициент термического сжатия, $10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Рисунок 1.3 – Способность включений различных типов в подшипниковой стали повышать напряжения и образовывать поры [50]

Ряд работ посвящен изучению избирательного растворения включений. Например, авторы работ [51-56] установили, что сульфидсодержащие включения в процессе химического травления металлической матрицы, окружающей включения, являются инициаторами коррозии. Сложные включения алюминатов кальция с оболочками сульфида кальция также неблагоприятны с точки зрения локальных коррозионных поражений [57]. Другие исследователи подтверждают тот факт, что микродефекты, возникающие из-за разных коэффициентов теплового расширения, а также из-за различных механических свойств между включением и металлической матрицей, вызывают локальную коррозию вокруг таких включений [58].

1.3 Современные методы исследования неметаллических включений в стали

Присутствие неметаллических включений в стали влияет на ее функциональные характеристики. Анализ степени влияния неметаллических включений на свойства стали, с учетом таких характеристик как состав, количество, природа, форма, размеры и распределение в структуре металла является важным в вопросе разработки новых технологии и материалов[59].

Сегодня для исследования основных характеристик неметаллических включений применяются различные методы анализа. Базовыми методами являются:

рентгеноспектральный анализ для определения состава и морфологии включений; химические и электрохимические способы изучения и последующего исследования НВ. Дополнительно производится анализ с помощью методов мокрой химии, петрографии и рентгеновской дифракции.

Для изучения химического состава неметаллических включений в основном используется метод химического анализа. Определение концентрации элементов в растворах достигло нового уровня благодаря методам атомной абсорбции и индуктивно-связанной плазмы. При этом использование микрохимического анализа видится ограниченным из-за того, что данные методы требуют значительных временных и энергетических затрат, а также существует риск потери или растворения включений и их компонентов, что снижает эффективность микрохимического анализа [59].

Современные исследователи отмечают, что электрохимическое осаждение включений с их последующим анализом является одним из эффективных и перспективных методов. В этом случае электролитически выделенные включения подвергаются химическим исследованиям, петрографии, анализу распределения по размерам, электронной микроскопии [60, 61]. Электролитическое растворение металлических образцов в среде, не содержащей H_2O , позволяет, в том числе, выявить кальций в составе сульфидных включений и оксидов кальция.

Комбинированный подход к анализу неметаллических включений применяется при использовании микрорентгеноспектральных способов исследования в сочетании с металлографическим анализом, что обеспечивает комплексное изучение неметаллических включений размером свыше 1 мкм.

Хорошо зарекомендовали себя методы фракционного газового анализа (ФГА) при использовании электрохимических датчиков. Авторами работы [62] установлено, что ФГА позволяет с более высокой точностью, по сравнению с химическим анализом, рассчитывать количество алюминия, связанного в оксиды алюминия и объемную долю оксидов алюминия в металле.

Металлографические методы исследования занимают центральное место в оценке качества металлических изделий, обеспечивая соответствие продукции строгим стандартам чистоты. Metallургическая промышленность регулирует уровень загрязненности сталей неметаллическими включениями, опираясь на обширный перечень стандартов, включая как отечественные (ГОСТ 1778-70, ГОСТ Р ИСО 4967-2009, ГОСТ 801-78 и проч.) [63, 64], так и зарубежные нормативы (BS EN 10247:2007, DIN 50602, ASTM E45) [65]. При использовании этих методов необходимо качественно производить пробоподготовку шлифа перед исследованием, при этом отмечено, что область исследования ограничена

исследуемой поверхностью образца, что в случае неравномерного распределения частиц по объему, ухудшает достоверность результатов исследования.

Анализ неметаллических включений по ГОСТ 1778-70 (методы Ш и К) позволяет идентифицировать на поверхности шлифа следующие неметаллические включения: оксиды, сульфиды, нитриды, силикаты, при этом способ позволяет определить ряд морфологических характеристик, например, хрупкие строчные включения, точечные включения, пластичные строчечные включения и глобулярные включения.

По классификации ASTM E45, неметаллические элементы в стали группируются на четыре типа: сульфиды, оксиды алюминия, силикаты и оксиды с глобулярной структурой, с дальнейшим разделением на подтипы на основе их внешнего вида. В работе [65] описывается методика анализа, основанная на шкале Jernkontoret и Западно-Германском стандарте, для идентификации сфероидальных оксидов в кальциемодифицированных сталях, что позволяет выявить особенности влияния кальция на их состав и форму. Авторы работы [66] Анализ установили, что количество сульфидных включений в стали напрямую связано с уровнем содержания серы, что подчеркивает важность контроля этого элемента в производственном процессе.

Прогресс, достигнутый в области совершенствования технологического процесса выплавки стали, позволил значительно уменьшить уровень глобулярных включений, однако использование SiCa в процессе негативно сказывается на ее коррозионной стойкости за счет формирования коррозионно-активных неметаллических элементов [67].

Высокая чистота стали от неметаллических включений, достигаемая благодаря специализированным методам и технологиям, не всегда обеспечивает ожидаемые эксплуатационные свойства, включая устойчивость к коррозии. Важным способом, позволяющим оценить влияние неметаллических включений на стойкость против локальной коррозии, является метод контроля КАНВ [68].

Принципиально новым подходом к оценке загрязненности стали неметаллическими включениями, вызывающими ускоренное развитие коррозионных процессов, стала разработка и включение в нормативные документы на рулонный стальной прокат методики ОАО «Северсталь» и НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Метод основан на при имитации начального коррозионного процесса, при этом выявляются только те неметаллические включения, которые представляют опасность для ускорения коррозионных процессов [68].

Применительно к нефтепромысловым трубопроводам отмечено влияние на коррозионную стойкость труб коррозионно-активных неметаллических включений двух типов:

- КАНВ 1 – неметаллические включения на основе алюминатов кальция, иногда с добавлением кремния и магния,

- КАНВ 2 – неметаллические включения сложного состава из ядра алюмината кальция, сульфида марганца или другой фазы с оболочкой из сульфида кальция.

Визуализация включений КАНВ-1 и КАНВ-2 на шлифованной поверхности представлены на рисунке 1.4а,б.

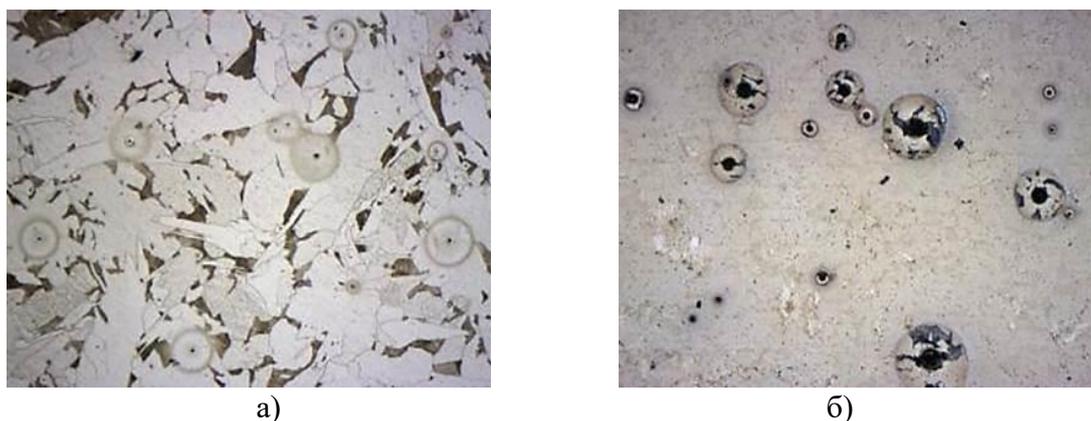


Рисунок 1.4 – Поверхность шлифа с НВ: а) КАНВ 1 – включения на основе алюминатов кальция и/или магния, содержащие кремний и другие элементы, при отсутствии сульфидной составляющей ($\times 500$); б) КАНВ 2 – неметаллические включения, имеющие оксидную составляющую в виде алюминатов кальция и/или магния и сульфидную составляющую ($\times 500$) [69]

Количественный анализ влияния КАНВ на коррозию стали позволяет оценить, как плотность включений влияет на скорость коррозии стали, выявляя, что при низкой плотности включений коррозия развивается медленнее, в отличие от высокой плотности включений. Разработанная методика демонстрирует, что увеличение количества включений на единицу площади поверхности стали с 0 – 2 до 5 – 25 вкл/мм² приводит к значительному росту скорости коррозии, подтверждая важность контроля КАНВ для предотвращения коррозии [69].

Дальнейшим развитием металлографических методов исследования неметаллических включений является автоматизация процесса анализа цветного визуального изображения шлифа, состоящего в различении неметаллических включений по цвету и оттенкам. Среди оборудования для металлографических анализов выделяются Image Analyser 32 LECO и SIAMS 700. Последний из них обеспечивает возможность автоматического определения уровня загрязнения углеродистых и низколегированных сталей типов КАНВ I и II, используя анализ яркости и текстуры образца после его обработки в специфическом растворе.

Авторы [70] указывают на значимость использования металлографического исследования вместе с ФГА для достижения более надежных результатов при анализе оксидных включений.

Несмотря на эффективность метода КАНВ (методика ОАО «Северсталь» и НИФХИ им. Л.Я. Карпова) в оценке чистоты металла, становится очевидным, что прямая связь между плотностью коррозионно-активных неметаллических включений и скоростью коррозии не всегда может быть установлена однозначно. Соответствие стали определенным стандартам чистоты по КАНВ необходимо для обеспечения того, чтобы в широком спектре условий эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов, например в Западной Сибири, скорость коррозии оставалась ниже 0,5-0,7 мм/год [71].

1.4 Особенности производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью для нефтепромысловых труб

При разработке требований к химическому составу стали и технологическим режимам производства рулонного проката целесообразно использовать комплексный подход к анализу фазовых превращений, условий выделения и растворения частиц избыточных фаз, форм присутствия примесей, который включает металлографическое исследование микроструктуры стали с использованием методов микрорентгеноспектрального анализа для определения состава неметаллических включений, механические испытания, лабораторное и экспериментальное моделирование режимов прокатки, исследований сопротивления деформации и дилатометрическое исследование последеформационных фазовых превращений [72].

1.4.1 Технологические механизмы формирования показателей качества рулонного проката на НШПС 2000

Важнейшим фактором при производстве горячекатаных полос является тепловое состояние металла в линии стана, особенно на заключительных этапах термомеханической обработки (прокатка в чистовой группе клетей и ускоренное охлаждение на отводящем рольганге), поскольку именно они в значительной степени определяют структурно-фазовое состояние готовой продукции. При этом основная идея данной обработки заключается в выборе таких режимов деформирования и охлаждения, которые за счет управления процессами рекристаллизации и фазовых превращений в стали обеспечивают получение однородной мелкофрагментированной структуры.

Контролируемая прокатка представляет собой технологический процесс, включающий нагрев заготовки, предварительную деформацию при температуре выше рекристаллизации аустенита, окончательную деформацию в области торможения рекристаллизации аустенита либо в промежуточной $\gamma+\alpha$ -области и регламентированным ламинарным охлаждением. Контролируемая прокатка позволяет управлять процессами структурообразования, как в процессе деформации, так и в ходе последеформационного охлаждения. В отечественной литературе этот процесс обычно обозначается как «контролируемая прокатка с ускоренным охлаждением» (КП + УО).

Процесс КП + ЛО позволяет получить без применения термической обработки и при экономном расходовании дорогостоящих легирующих добавок высокий уровень механических свойств для стали с низким углеродным эквивалентом. Необходимость разработки новых технологических процессов, обеспечивающих существенное повышение качества металла, обусловлена противоречивостью предъявляемых к сталям для нефтепромысловых трубопроводов требований, предусматривающих одновременное повышение прочности проката, а также коррозионной стойкости и хладостойкости.

Горячекатаный рулонный прокат толщиной до 12 мм производится на непрерывных широкополосовых станах горячей прокатки (НШПС). На таких станах получают до 80 % полосового проката в толщинах 1,2 – 16 мм. Эти толщины соответствуют и сортаменту коррозионностойкого и хладостойкого трубного проката. Доля полосового проката толщиной 8 – 16 мм составляет около 20 % сортамента НШПС. Такой прокат выгодно изготавливать на НШПС, которые более производительны, экономичны и обеспечивают большую точность размеров, чем толстолистовые станы. При прочих равных условиях затраты по переделу на НШПС на 25 – 30 % ниже, чем на толстолистовом стане. Хотя не всегда технология рулонной прокатки обеспечивает требуемое качество. Полосу толщиной свыше 16 мм на НШПС обычно не прокатывают в связи с тем, что не хватает мощности моталок при смотке на стане после прокатки и при размотке у заказчика.

Ширина прокатываемой полосы определяется длиной бочки валков НШПС. Для обычного стана 2000 она составляет 1850 мм. Горячекатаная полоса длиной до 500 м сматывается в рулоны, масса которых может составлять до 35 т. На трубном заводе рулоны разматывают и режут на продольные полосы требуемой ширины, сматывая каждую полосу в катушки (узкие рулоны). Из катушек на многоклетевых профилегибочных агрегатах методом последовательной подгибки кромок производят сварные трубы, в т.ч. промышленные трубы. При этом на поверхности горячекатаного листа, как правило, имеется слой окалины толщиной до 40 мкм.

Основными операциями технологической схемы производства рулонного проката являются нагрев в методической печи, черновая и чистовая прокатка в соответствующих группах клетей, а также ламинарное охлаждение на отводящем рольганге, позволяющее обеспечить требуемый уровень механических и эксплуатационных свойств рулонного проката.

Непрерывнолитая заготовка загружается в одну из четырех нагревательных печей с шагающими балками и при загрузке очередной НЛЗ в печь, вся садка перемещается на один шаг. После каждого шага последняя нагретая заготовка выдается из печи на транспортный рольганг, по которому она поступает в черновую группу стана.

В первой вертикальной клетии черновой группы производится обжатие раската по ширине и разрыхление окалина на его лицевой поверхности. Затем окалина удаляется с этой поверхности при помощи гидросбива под давлением 15 МПа. Далее раскат обжимается в одной двухвалковой и четырех универсальных клетях Кварто (три последних черновых клетии объединены в непрерывную группу).

После выхода из черновой группы подкат по промежуточному рольгангу поступает в чистовую группу стана, состоящую из семи клетий Кварто. С целью устранения температурного клина по длине полосы, перед входом в чистовую группу раскат может закрываться сверху специальным тепловым экраном. Перед входом в чистовую группу раскат проходит чистовой окалиноломатель, в котором он обжимается в двух прижимных горизонтальных роликах с усилием 100 кН. При этом образовавшаяся на поверхности раската за время транспортировки по промежуточному раскату окалина разрушается (взламывается) и сбивается гидросбивом. При нахождении полосы между клетями чистовой группы в ней поддерживается натяжение специальными роликами (луперами). Для регулировки температурного режима прокатки возможно использование устройств межклетьевого охлаждения.

После прокатки полоса транспортируется по отводящему рольгангу на моталки. При этом она охлаждается от температуры конца прокатки до требуемой температуры смотки при помощи ламинарной душирующей установки. После смотки рулоны транспортируются на участок отгрузки и отбора проб.

Режим ламинарного охлаждения проката, определяемый температурой начала ЛО – $T_{нло}$, конца ЛО – $T_{кло}$, температурой смотки – $T_{см}$, скоростью охлаждения – $V_{охл}$, является технологическим инструментом, который можно использовать для эффективного управления процессом формирования конечной структуры проката [73]. Стандартные режимы прокатки малоуглеродистых низколегированных сталей класса прочности К52 на НШПС 2000 приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Стандартные режимы прокатки малоуглеродистых низколегированных сталей класса прочности K52 на НШПС 2000

Толщина, мм	Температура за клетью № 5, °С	Толщина подката, мм	Температура перед клетью № 6, °С	Температура конца прокатки, °С
6,0 – 7,99	1050 – 1090	Не менее 38	< 970	865 – 895
8,0 – 10,00	1050 – 1090	Не менее 43	< 970	865 – 895
10,00 – 12,0	1050 – 1090	Не менее 45	< 970	865 – 895

Выбор технологических параметров прокатки напрямую связан с возможностями оборудования и определением критических точек для сталей конкретного химического состава. При разработке режимов охлаждения полосы в ходе прокатки на НШПС 2000 должно быть обеспечено условие завершения перлитного превращения в стали до момента смотки в рулон (в процессе транспортировки по отводящему рольгангу). Такой метод охлаждения дает возможность получить более равномерные свойства по длине и ширине полосы. Для обеспечения требуемой температуры смотки полос на отводящем рольганге НШПС применяется ламинарная установка ускоренного охлаждения полосы, которая состоит из верхних и нижних коллекторов водяного охлаждения. Подача воды на верхний участок полосы осуществляется щелевым или сифонным способом, а на нижний участок струйным способом. Ламинарная установка позволяет при минимальном расходе воды обеспечить скорость охлаждения рулонного проката до $20 \div 30$ °С/с. Однако более высокие скорости охлаждения (до 50 °С/с) можно обеспечить только струйным охлаждением. При этом следует отметить, что расход воды на один погонный метр длины рольганга при струйном охлаждении в 10 раз больше, чем при ламинарном охлаждении.

Максимальную эффективность в получении заданных температурных режимов и поддержании стабильной температуры по длине полосы обеспечивает использование автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУ ТП) прокатки при использовании ускорения и принудительного межклетевого охлаждения раската. Снижение температуры конца прокатки рулонного штрипса достигается за счет использования межклетевого охлаждения, которое является эффективным способом повышения скорости прокатки и, соответственно, пропускной способности чистовой группы клетей.

Изменением температуры начала охлаждения и скорости охлаждения получают ферритную и упрочняющую структуры (модификации перлита, бейнит, мартенсит) с

различными механическими свойствами путем изменения структурных составляющих и дисперсности упрочняющей структуры.

Из термокинетических диаграмм превращения аустенита следует, что прокатка полосы должна заканчиваться при температуре выше $A_{с3}$ – в однофазной области. Прокатка в последней клетке при температуре образования двухфазной области (аустенит + феррит) в большинстве случаев нежелательна во избежание появления ферритной полосчатости в структуре и деформации феррита, которые снижают пластичность и вязкость стали. При разработке режимов ламинарного охлаждения полосы должно быть обеспечено условие завершения перлитного превращения в стали до момента смотки в рулон (на отводящем рольганге) [74].

Обеспечение высокого уровня и однородности свойств проката при смотке в рулоны большой массы является достаточно сложной задачей вследствие неодинаковой скорости охлаждения различных витков и наличия градиента температуры по сечению рулона. Для снижения влияния указанных факторов необходимо завершение фазовых превращений в металле полосы до смотки в рулон. Однако в этом случае производительность станов при прокатке сталей со значительной (более 80 с) продолжительностью фазовых превращений существенно понижается.

Таким образом, скорость охлаждения не должна превышать критического значения, которое устанавливают из термокинетических диаграмм распада аустенита. При низкой температуре конца прокатки $T_{кп}$ и определенной степени деформации в последних клетках можно получить мелкое зерно и обеспечить высокую ударную вязкость стали в горячекатаном состоянии, что позволяет обойтись без последующей термической обработки.

Температура смотки полос в рулоны для низколегированных сталей склонных к обратимой отпускной хрупкости, должна выдерживаться в пределах: 550 – 620 °С. При более высоких температурах смотки, особенно при большой массе рулона (из-за очень медленного охлаждения средних частей рулона), прокат длительное время будет находиться в температурном интервале развития хрупкости. Это приведет к уменьшению значений ударной вязкости при низких температурах, т.е. к снижению хладостойкости.

Исходя из необходимого сочетания механических и технологических свойств, а также уровня их показателей, требуемая структура обеспечивается путем выбора и использования соответствующего химического состава стали, режима прокатки и охлаждения горячекатаных полос.

1.4.2 Влияние микролегирующих элементов на структуру стали

Достижение указанных высоких коррозионных свойств и необходимых механических характеристик рулонного проката, получаемого при прокатке на НШПС 2000, возможно путем оптимизации системы микролегирования стали и технологических параметров сквозной технологии, в том числе сталеплавильного передела (для обеспечения большей чистоты по неметаллическим включениям), а также горячей прокатки. Различным этапам производства стали соответствует определённый механизм и течение структурных процессов (рисунок 1.5).

Основные подходы к установлению оптимальных параметров химического состава и режимов горячей прокатки для формирования выделений избыточных фаз оптимальной морфологии, а также для получения феррито-перлитной или феррито-бейнитной структуры широко описаны в литературе.

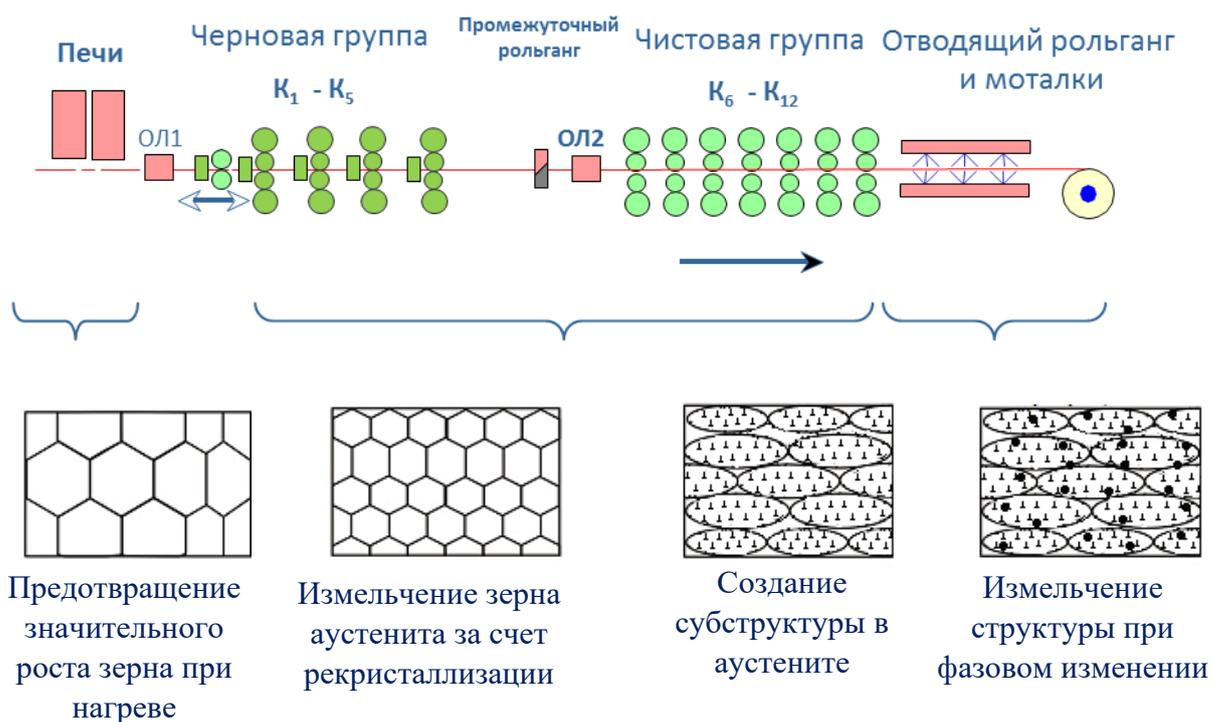


Рисунок 1.5 – Основные этапы формирования структуры при контролируемой прокатке полосы для нефтегазопроводных труб на НШПС 2000 ПАО «Северсталь»

Для низколегированных малоуглеродистых сталей, которые производятся по технологии контролируемая прокатка, применяются следующие механизмы упрочнения: упрочнение благодаря добавлению в твердый раствор легирующих компонентов и упрочнение микролегирующими элементами путем замены или внедрения, уменьшение

размеров структурно-фазовых элементов, которые являются эффективными препятствиями для движения дефектов и способствуют блокировке за счет атомов примесей или образования второй фазы. Наличие равномерной структуры способствует повышению пластичности материала и его сопротивлению разрушению. Это достигается путем формирования мелких зерен, подструктур, снижения содержания нежелательных примесей, включая те, что могут привести к образованию разделений на границах зерен [75].

Ввод даже самого малого количества карбонитридообразующих элементов, таких ниобий, ванадий, титан, реже тантал и др., в состав сталей могут оказывать значительное влияние на химический состав и физические свойства сталей, делая их исключительно прочными и надежными. Диапазоны температур, при которых происходит образование карбидов и нитридов микролегирующих элементов при нагреве и охлаждении высокопрочных низколегированных сталей представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Температурный диапазон выделения карбонитридов

Легирующий элемент	Температура нагрева (растворение), °С	Температура охлаждения с деформацией (выделение), °С	Температура охлаждения без деформации (выделение), °С
Ti	1250 – 1300	1000 – 1100	900 – 1000
Nb	1050 – 1150	900 – 950	850 – 950
V	950 – 1050	800 – 850	750 – 800
Al	1000 – 1100	650 – 700	550 – 600

Карбиды и нитриды, нерастворяющиеся или растворяющиеся только частично при нагреве под прокатку, препятствуют росту зерна, что позволяет получать структуру мелкозернистого исходного аустенита перед началом прокатки. Наиболее труднорастворимыми являются нитриды титана, которые обеспечивают мелкозернистую исходную структуру при всех обычно применяемых температурах нагрева (1200 °С – 1300 °С). Карбонитриды ниобия растворяются при более низких температурах (1150 – 1200 °С), а карбонитриды ванадия при 1050 °С. Выделение карбонитридов в процессе черновой прокатки препятствует увеличению размеров зерен и способствует образованию аустенита с мелкой зернистостью. Этому способствуют карбонитриды ниобия, карбиды титана и нитриды алюминия, выступая наиболее эффективными в данном процессе [76].

Образование карбонитридов Nb(CN), V(CN), Ti(CN) происходит в основном при охлаждении аустенита и начале процесса $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Выделения, образовавшиеся до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, обнаруживаются на дислокациях и по границам аустенитного

зерна, они стабилизируют и измельчают аустенитную структуру. После превращения эти достаточно крупные некогерентные и равномерные выделения не вносят существенный вклад в упрочнение стали.

На рисунке 1.6 представлена обобщенная схема влияния легирования на дополнительные и основные структурные механизмы упрочнения, а также показан эффект изменения структуры при добавке одного из рассмотренных легирующих элементов в сталь.

Структурные механизмы упрочнения		Легирование	Эффект изменения структуры
Основные	Дополнительные		
$\Delta\sigma_z$	1. $\Delta\sigma_{ду}$	Ti	измельчение аустенита
	2. замедленная рекристаллизация	V	измельчение феррита
	3. игольчатая структура	Nb	торможение рекристаллизации
	4. $\Delta\sigma_{т.р.}$ (комп) \downarrow C%	Mo	упрочнение легированием
		Mn	
		Si	
$\Delta\sigma_c$	Создание субструктуры обеспечивается особенностями температурно-деформационного режима контролируемой прокатки		

Рисунок 1.6 – Схема влияния легирующих компонентов на структуру стали

В работе [77] изучалось влияние ниобия на структуру трехкомпонентных (Fe-C-Nb) сплавов, содержащих 0,15-2,5% ниобия и 0,1-0,67% углерода. Установлено, что при всех концентрациях C и Nb образуется карбидная эвтектика, количество которой снижается с уменьшением содержания указанных элементов в сплаве. Данные, полученные в настоящей работе, показывают, что даже при весьма низком содержании (0,037%) ниобий в стали 10Г2ФБ вызывает усиление дендритной ликвации в осевой зоне слитка. Таким образом, влияние ширины температурного интервала кристаллизации на неоднородность состава проявляется в меньшей степени, чем влияние химического состава стали [78].

В отличие от ниобия, ванадий значительно улучшает растворимость в аустените, что позволяет ему оставаться в твердом растворе дольше, влияя на температурные пороги и скорость фазовых превращений. Это приводит к ускорению образования феррита и мартенсита, что используется для создания специализированных низкоуглеродистых сталей [79]. Ванадий не только увеличивает температуру начала превращения аустенита, но и способствует формированию более желательных структур, таких как феррит и мартенсит, в низкоуглеродистых сталях [80].

На рисунке 24 графически показано влияние химического состава и размера зерна на низкотемпературную вязкость. Уменьшение содержания серы и углерода сопровождается

повышением энергии вязкого разрушения (KCV , Дж/см²) и снижением температуры вязко-хрупкого перехода ($t_{пер}$, °C) соответственно. При этом мелкое зерно улучшает оба вышеперечисленных параметра, откуда следует, что уменьшение размеров зерна – один из наиболее эффективных способов повышения вязкости стали и хладостойкости.

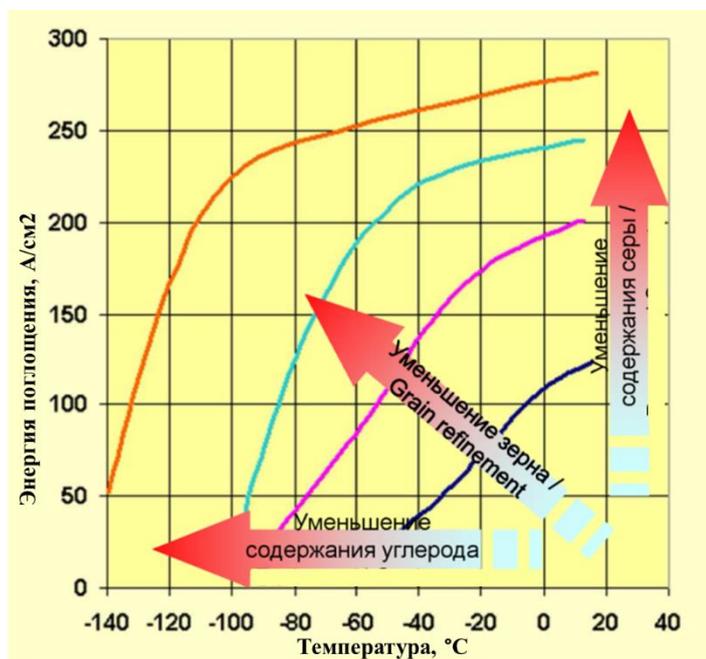


Рисунок 1.7 – Влияние химического состава и размера зерна на низкотемпературную вязкость

Традиционный подход к использованию Ti в трубной стали для технологий КП и КП + УО предусматривает его содержание не менее стехиометрического соотношения с азотом ($[Ti]/[N] = 3,42$) для однозначного связывания азота в частицы TiN. Это позволяет получить частицы NbC вместо Nb(C,N), поскольку NbC имеет лучшую растворимость в аустените и тем самым обеспечивается более эффективный перевод Nb в твердый раствор для применения Nb при КП с целью ограничения роста зерна и повышения температуры торможения рекристаллизации аустенита (T_{nr}). Однако образование в большом количестве крупных частиц TiN, имеющих кубическую форму и острые грани и углы, приводит к появлению в стали пор с H₂ и внутренних напряжений. Частицы TiN могут являться местами выделения карбонитрида Nb(C,N), что приводит к укрупнению частиц. Однако решающую роль в предотвращении аномального роста зерна аустенита при нагреве слэбов под прокатку играют более мелкие частицы Nb(C,N), а роль частиц TiN при этом невелика. Поэтому в современных сероводородостойких сталях количество Ti целесообразно ограничивать величиной 0,010 – 0,015 % или еще ниже, учитывая, что фактически обеспечивается достаточно низкое содержание азота [N]. При этом прочностные

характеристики должны обеспечиваться за счет сравнительно высокого содержания хрома и меди.

Марганец и кремний активно влияют на процесс выделения частиц Nb(C,N) в аустените. Марганец характеризуется сильным взаимодействием с углеродом в аустените, снижая его активность, поэтому при снижении его содержания повышается равновесная растворимость Nb(C,N) в аустените и задерживается динамическое выделение частиц Nb(C,N) [81]. Соответственно, при прокатке стали с повышенным содержанием марганца, в твердом растворе сохраняется больше Nb и меньшее его количество оказывается связанным в частицы карбонитридов Nb(C,N). Напротив, при малом содержании в стали Mn, активность углерода увеличивается и большее количество Nb оказывается связанным в образующиеся в аустенитной области при прокатке частицы карбонитридов Nb(C,N) и меньшее его количество сохраняется в твердом растворе.

Установлено, что до 0,3% молибдена в составе стали не оказывает влияние полиморфное превращение. При этом молибден смещает кривые ферритного и особенно перлитного превращения на ТКД вправо, т.е. затрудняет перлитное превращение и позволяет получать игольчатый феррит и бейнит при меньших скоростях охлаждения. Молибден, как карбидообразующий элемент, оказывает сдерживающее влияние на рост зерна аустенита.

Разработка и внедрение новых технологий и методик в сталеплавильной промышленности направлены на эффективное уменьшение содержания фосфора и серы, улучшая тем самым характеристики и применяемость стали. В процессе сталеплавления уровень фосфора и серы контролируют на уровне 0,02-0,03%. Присутствие серы в стали приводит к формированию сульфидов, в частности марганцевых, которые при температуре горячей прокатки становятся мягкими и могут растягиваться, создавая удлиненные включения. Это снижает способность стали противостоять динамическим нагрузкам при пониженных температурах – эти включения становятся хрупкими. Анизотропия в рулонном прокате может значительно влиять на качество и вязкие свойства материала. В поперечном направлении вязкость листов может уменьшаться в 1,5-2 раза по сравнению с продольным. Добавление элементов, таких как цирконий, церий и редкоземельные металлы, которые растворяются в сульфидах, снижает их пластичность при обработке на горячей деформации, что помогает сохранять форму сульфидов ближе к сферической [82].

Легирующие композиции, используемые в настоящее время для производства трубного проката стали класса прочности K52, в том числе повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости, характеризуются достаточно широкими диапазонами изменения содержания углерода 0,05 – 0,22 %, марганца 0,4 – 1,65 %, причем концентрация

марганца закономерно возрастает при увеличении класса прочности производимого проката. Стали повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости, как правило, дополнительно легированы хромом 0,15 – 1,0 % (20-КСХ с пониженным содержанием углерода, 05ХГБ, 13ХФА), а также никелем и медью до 0,3 % (20-КСХ с пониженным содержанием углерода, 05ХГБ). Все стали микролегированы ниобием и дополнительно ванадием (13ХФА) или ванадием и титаном.

Современные металловедческие подходы предусматривают выбор состава стали с пониженным содержанием углерода и минимальным уровнем легирования стали в целом для обеспечения высоких показателей прочности, хладостойкости и коррозионной стойкости рулонного проката для сварных труб. Для получения повышенной прочности полосы, при сохранении содержания углерода на уровне $C \leq 0,08$ %, необходимо использовать дисперсионное упрочнение, которое достигается при выделении дисперсных частиц карбонитридов (Nb,V) (C,N) в процессе остывания после смотки полосы в рулон, либо формировать феррито-бейнитную микроструктуру стали путем введения элементов, повышающих устойчивость аустенита (Mo, Ni, Cr, Cu и Nb) при нахождении в твердом растворе [11,12].

Технологические подходы к улучшению устойчивости стали к H₂S основаны на уменьшении уровней марганца и углерода для исключения образования вредных включений [83], а также на разработке структуры с уменьшенным зерном для улучшения общей прочности и снижения напряжений. Этот подход реализуется за счет использования технологии контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением на НШПС 2000.

1.5 Основные нормативные требования к рулонному прокату класса прочности K52 для нефтепромысловых труб

Направления разработки технологии производства рулонного проката класса прочности K52 с повышенным уровнем коррозионной стойкости должны соответствовать условиям, определяемым конечным потребителем труб – нефтегазовым комплексом. Отечественные и международные нормативные требования к химическому составу малоуглеродистого и низколегированного проката представлены в таблицах 1.3-1.5. Требования к загрязненности стали неметаллическими включениями, особенностям структуры металла труб, согласно СТО Газпром 2-4.1-223-2008 представлены в таблице 1.6, при этом по ISO 3183-2015 требования к данному параметру отсутствуют.

Таблица 1.3 – Требования к химическому составу нефтегазопроводных труб по ISO 3183-2015, приложение Н для труб с толщиной стенки $\leq 25,4$ мм [84]

Марка стали	Содержание элементов, % (не более)								Углеродный эквивалент, рассчитываемый по формуле Международного института сварки SE_{IIW}	Углеродный эквивалент, рассчитываемый по химической составляющей формулы Ито — Бессю SE_{Pcm}
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti		
Бесшовные и сварные трубы										
X46QS	0,15	0,45	1,40	0,020	0,003	0,05	0,05	0,04	0,36	0,20
X52QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,07	0,05	0,04	0,39	0,20
X56QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,07	0,05	0,04	0,40	0,21
X60QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,08	0,05	0,04	0,41	0,22
X65QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,09	0,05	0,06	0,42	0,22
X70QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,09	0,05	0,06	0,42	0,22
Сварные трубы										
X46MS	0,10	0,45	1,35	0,020	0,002	0,05	0,05	0,04	-	0,20
X52MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002	0,05	0,06	0,04	-	0,20
X56MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002	0,06	0,08	0,04	-	0,21
X60MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002	0,08	0,08	0,06	-	0,21
X65MS	0,10	0,45	1,60	0,020	0,002	0,10	0,08	0,06	-	0,22
X70MS	0,10	0,45	1,60	0,020	0,002	0,10	0,08	0,06	-	0,22

Примечания:

- 1 Состояние поставки Q – закалка+отпуск; M – термомеханическая обработка.
 - 2 Общее содержание алюминия $\leq 0,060\%$, азота $\leq 0,012\%$, Al/N $\geq 2:1$ (не распространяется на стали, раскисленные титаном или обработанные титаном); Cu $\leq 0,35\%$ (по согласованию, Cu $\leq 0,10\%$); Ni $\leq 0,30\%$; Cr $\leq 0,30\%$; Mo $\leq 0,15\%$; B $\leq 0,0005\%$.
 - 3 Если не согласовано иное, то для сварных труб, когда в сталь намеренно добавляется Ca, Ca/S $\geq 1,5$, если S $> 0,0015\%$. Для бесшовных и сварных труб содержание Ca $\leq 0,006\%$.
 - 4 Если не согласовано иное, то сумма содержания ниобия и ванадия должна быть $\leq 0,06\%$.
 - 5 Сумма содержания ниобия, ванадия и титана должна быть $\leq 0,15\%$.
 - 6 По согласованию содержание молибдена должно быть $\leq 0,35\%$, хрома должно быть $\leq 0,45\%$, никеля $\leq 0,50\%$.
- Предельные значения SE_{IIW} применяются при содержании углерода по массе $> 0,12\%$, предельные значения SE_{Pcm} – при содержании углерода по массе $\leq 0,12\%$.

Таблица 1.4 – Требования к химическому составу нефтегазопроводных труб по СТО Газпром 2-4.1-223-2008 [85]

Марка стали	Содержание элементов, % (не более)								Углеродный эквивалент, рассчитываемый по формуле Международного института сварки SE_{IIW}	Углеродный эквивалент, рассчитываемый по химической составляющей формулы Ито — Бессю SE_{Pcm}
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti		
K48,K50,K52 X42, X46,X52	0,15	0,15 0,40	1,20	0,015	*	0,06			0,38	0,21

Примечания:

- 1 Допускается микролегирование стали элементами, не указанными в таблице, для получения необходимых свойств.
- 2 Массовая доля меди, никеля, хрома не должна быть более 0,25% каждого, при их суммарной доле не более 0,90%.
- 3 В стали допускают массовую долю кальция не более 0,005% и молибдена не более 0,35%
- 4 Добавка бора не допускается
- 5 Содержание серы для групп стойкости:
 - С-1 – не более 0,002%;
 - С-2 – не более 0,003%;

- С-3 - не более 0,005%.

Таблица 1.5 – Химический состав металла трубной продукции промышленных и технологических трубопроводов в соответствии с требованиями МУК ЕТТ № П4-06М-0111 ПАО «Роснефть» [86]

Класс прочности	Массовая доля элементов по анализу плавки и изделия, %, не более								Углеродный эквивалент, рассчитываемый по формуле Международного института сварки CE_{IIW}	Углеродный эквивалент, рассчитываемый по химической составляющей формулы Ито — Бессю CE_{PCM}
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti		
K42	0,24	0,60	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	0,43	0,25
K46	0,24	0,60	1,40	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	0,43	0,25
K48	0,24	0,60	1,40	0,025	0,015	0,10	0,06	0,04	0,43	0,25
K50	0,24	0,60	1,40	0,025	0,015	0,10	0,06	0,04	0,43	0,25
K52	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10	0,06	0,04	0,43	0,25
K56	0,18	0,45	1,70	0,025	0,015	0,10	0,08	0,04	0,43	0,25

Примечания:

- 1 Для каждого уменьшения массовой доли углерода на 0,01% ниже установленной максимальной массовой доли, допускается увеличение массовой доли марганца на 0,05%, по сравнению с установленной максимальной массовой долей, но не более 1,65% для классов прочности от K42 до K48 включительно, не более 1,75% для классов прочности от K50 до K56 включительно.
- 2 Для классов прочности от K42 до K50 включительно массовая доля меди должна быть не более 0,50 %, никеля не более 0,30 %, хрома не более 0,30 %, молибдена не более 0,15 %.
- 3 Для труб классов прочности от K52 до K60 включительно массовая доля меди должна быть не более 0,50 %, никеля не более 1,00 %, хрома не более 0,50 %, молибдена не более 0,50 %.
- 4 Не допускается преднамеренное добавление бора, а остаточная массовая доля бора должна быть в 0,001%.
- 5 Суммарное содержание ванадия, титана и ниобия должно быть не более 0,15 %.
- 6 В случае использования в качестве модифицирующего элемента кальция, отношение содержания кальция к содержанию серы в стали должно быть не менее 1,0. Общее содержание кальция в стали не более 0,006 %. При использовании нескольких модифицирующих элементов отношение массовой доли кальция к массовой доле серы в стали должно быть не менее 0,5.

Таблица 1.6 – Нормы загрязненности стали неметаллическими включениями по СТО Газпром 2-4.1-223-2008 [85]

Вид включения	Максимальный балл	Средний балл
Сульфиды	1,5	1,0
Оксиды строчечные	2,5	2,0
Силикаты хрупкие	2,5	2,0
Силикаты недеформируемые	2,5	2,0

Следует отметить различие в формуле расчета величины углеродного эквивалента CE_{IIW} стали в зарубежном и отечественном стандартах применительно к трубам с повышенной стойкостью к сероводородной коррозии. В соответствии с ГОСТ ISO 3183-2015 Трубы стальные для трубопроводов нефтяной и газовой промышленности Общие технические условия [84]:

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + V + Mo}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \quad (1.1)$$

В СТО Газпром 2-4.1-223-2008 Стандарт организации документы нормативные для проектирования, строительства и эксплуатации объектов ОАО «ГАЗПРОМ» технические требования к электросварным сероводородостойким трубам указана следующая форма [85]:

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + V + Mo}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \quad (1.2)$$

Расчетная формула параметра стойкости против растрескивания CE_{Pcm} имеет следующий вид:

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cr + Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (1.3)$$

где C, Mn, Si, Cr, Mo, V, Ni, Cu, B – массовые доли соответствующих элементов в стали по результатам плавочного анализа.

Кроме того, в отечественной нормативно-технической документации действуют требования по микроструктуре к металлу с повышенной стойкостью к сероводородной коррозии. Величина действительного зерна металла должна быть не крупнее 9-го номера по шкале 1 ГОСТ 5639-82 [87]. Полосчатость микроструктуры металла по ГОСТ 5640-82 (ряд А) не должна превышать:

- для группы стойкости С-1 – 1-го балла,
- для группы стойкости С-2 и С-3 – 2-го балла [88].

Требования к механическим свойствам основного металла нефтегазопроводных труб и к ударной вязкости для различных классов прочности согласно отечественной НТД представлены в таблицах 1.7, 1.8.

Таблица 1.7 – Требования к механическим свойствам основного металла нефтегазопроводных труб по СТО Газпром 2-4.1-223-2008 [85]

Класс прочности по ГОСТ 20295 и API 5L	Временное сопротивление, σ_B , Н/мм ²	Предел текучести, σ_T , Н/мм ²	Относительное удлинение, %		Ударная вязкость, Дж/см ²		Количество вязкой составляющей в изломе образцов для ИПГ, %
			$\delta_{2''}$	δ_5	KCU ⁻⁶⁰	KCV ⁻²⁰	
не менее							
K48	470	265	-	20,0	49,0	49,0	50
K50	485	343					
K52	510	353					
X42	414	290					
X46	434	317					
X52	455	359					
K52 (08ГБФ-У)	510-630	350	-	20,0	49,0	49,0	50

Примечания по СТО Газпром 2-4.1-223-2008:

- 1 Максимальные значения временного сопротивления разрыву не должны превышать более чем на 118 Н/мм² их номинальных значений.
- 2 Отношение фактических значений предела текучести к временному сопротивлению разрыву не должно превышать 0,88 для труб, изготавливаемых из листа контролируемой прокатки, и 0,85 в остальных случаях.
- 3 Твердость основного металла не должна превышать 220 HV10.

Таблица 1.8 – Требования к механическим свойствам основного металла нефтегазопроводных труб по ISO 3183-2015 [84]

Класс прочност и по ГОСТ 20295 и API 5L	Временное сопротивление σ_B , Н/мм ²	Предел текучести ¹ σ_T , Н/мм ²	Отношение σ_T/σ_B	Относительно е удлинение ² , %	Ударная вязкость, Дж/см ²		Количество вязкой составляюще й в изломе образцов для ИПГ, %
					$\delta_{2''}$	δ_5	
X46	415-760	290-495	0,93	-	-	-	-
X52	460-760	360-530	0,93	-	-	-	-
X56	490-760	390-545	0,93	-	-	-	-
X60	520-760	415-565	0,93	-	-	-	-

Примечания:

- 1 Величина условного предела текучести σ_T оценивается с допуском на величину полной деформации равной 0,5%.
- 2 Величина относительного удлинения оценивается на двухдюймовых образцах, минимальная величина определяется согласно расчетной формуле:

$$\delta = 1940 \frac{A_{XC}^{0,2}}{\sigma_{Bmin}^{0,9}}$$

где A_{XC} - применяемая для расчета площадь поперечного сечения образца для испытания на растяжение, мм:

σ_{Bmin} - установленный минимальный предел прочности, МПа.

1.6 Цели и задачи исследования

Цель диссертационной работы – исследование и совершенствование технологии производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000 для изготовления электросварных прямошовных труб.

Для достижения указанной цели поставлены **следующие задачи**:

1 Провести анализ производственных факторов, оказывающих влияние на коррозионную стойкость проката и устойчивость к разрушению при низких температурах. В частности, исследовать влияние неметаллических включений в прокате на его эксплуатационные характеристики.

2 Разработать методику экспериментального исследования состава и объемного распределения неметаллических включений в низколегированном малоуглеродистом металлопрокате, позволяющую оценить его коррозионную стойкость;

3 Провести анализ зависимости характера структурообразования низколегированного малоуглеродистого рулонного проката от технологических факторов его производства на НШПС 2000, включая состав легирующей композиции;

4 Определить требуемые структурно-фазовые характеристики проката рассматриваемого сортамента, получение которых обеспечивает повышение прочностных характеристик и коррозионной стойкости готовой продукции;

5 Для разработанного состава низколегированного малоуглеродистого проката провести построение и выполнить анализ термокинетических диаграмм (ТКД) для определения рациональных температурно-скоростных режимов охлаждения полосы на НШПС 2000.

6 Определить рациональные деформационные режимы прокатки НЛЗ из стали разработанного химического состава на основе исследования реологических свойств и энергосиловых параметров процесса на испытательном комплексе Gleeble Dynamic Systems 3800.

7 Разработать технологические рекомендации по производству рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000 и провести их опробование в производственных условиях.

8 Провести комплексную оценку эксплуатационных свойств, включая структуру, механические свойства и коррозионную стойкость, промышленных образцов рулонного проката CORDIS (07ХНД) класса прочности К52.

9 Оценить эффективность разработанных технических решений на основе натуральных коррозионных испытаний образцов проката в условиях отечественных нефтепромыслов.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Правильный выбор материалов и методов исследований основан на необходимости получения информации об изменении микроструктуры, механических и коррозионных свойств металла для нефтепромысловых труб в зависимости от содержания легирующих элементов. Для решения поставленных задач может потребоваться использование различных материалов и методов для получения информации.

2.1 Материалы исследования

Для проведения экспериментальных исследований неметаллических включений были использованы вырезки (образцы) из низколегированной стали, отобранные от двух различных труб, после их продолжительной эксплуатации в условиях нефтепромыслов Западной Сибири Российской Федерации (рисунок 2.1).



а) Образец Т-1



б) Образец Т-2

Рисунок 2.1 – Образцы промысловых труб после эксплуатации: а) образец Т-1; б) образец Т-2

Для исследования неметаллических включений, в том числе начального коррозионного разрушения вокруг различных НВ в трубных сталях, были использованы образцы низколегированного рулонного проката промышленного производства ПАО «Северсталь», химический состав которых представлен таблице 2.1.

Технология производства типичной низколегированной трубной стали на ПАО «Северсталь» включает выплавку полупродукта в кислородном конвертере (КК), обработку стали на установке «печь-ковш» (УПК), рафинирование на установке вакуумирования стали (УВС), непрерывную разливку на установке непрерывного разливки стали (УНРС).

Таблица 2.1 – Химический состав промышленного проката трубных сталей

Образец	Среднее содержание элемента, массовая доля, %												
	C	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	V	Ti	Nb	Al	Ca	S	N
П-1	0,0	0,6	0,2	0,4	0,3	0,1	-	0,01	0,03	0,02	0,002	0,00	0,00
	6	3	4	3	3	7		9	3	5	0	2	5
П-2	0,0	0,6	0,2	0,4	0,3	0,1	0,04	0,02	0,01	0,02	0,001	0,00	0,00
	5	7	3	3	5	8	5	1	9	2	4	1	7

Прокатка непрерывнолитых заготовок для изготовления рулонного проката производится на производственном оборудовании ЛПЦ-2 ПАО «Северсталь», включая НШПС 2000. В производственных условиях НШПС 2000 используется методическая нагревательная печь ЛПЦ-2, черновая группа клеток НШПС 2000 (вертикальная клетка + 4 горизонтальных клетки ДУО) (рисунок 2.2) и чистовая группа клеток НШПС 2000 (6 горизонтальных клеток ДУО) (рисунок 2.3).

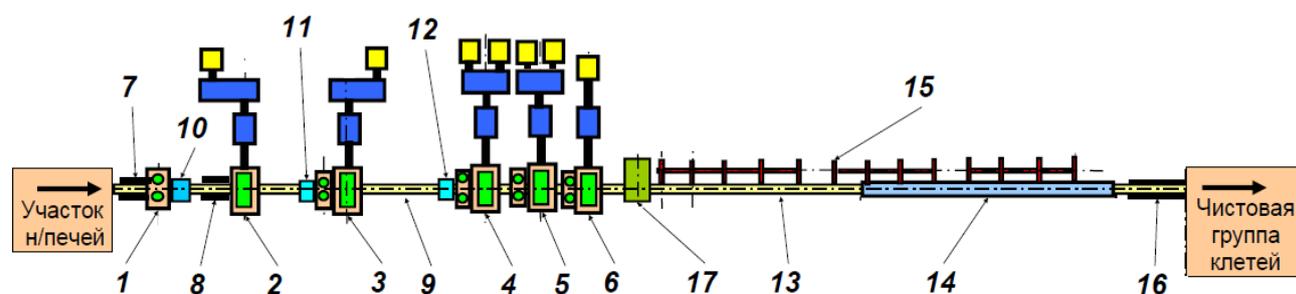


Рисунок 2.2 – Схема основного оборудования черновой группы НШПС 2000 ПАО «Северсталь»: Вертикальная клетка №1; 2. Горизонтальная клетка ДУО №1; 3-6.

Универсальные четырехвалковые клетки №2-5; 7. Направляющие линейки перед вертикальной клетью №1; 8. Направляющие линейки перед горизонтальной клетью №1; 9. Рольганг; 10-12. Гидросбивы окалина № 1-3; 13. Промежуточный рольганг; 14. Система экранирования раската; 15. Сталкиватель раската с рольганга; 16. Направляющие линейки; 17. Измерительный комплекс

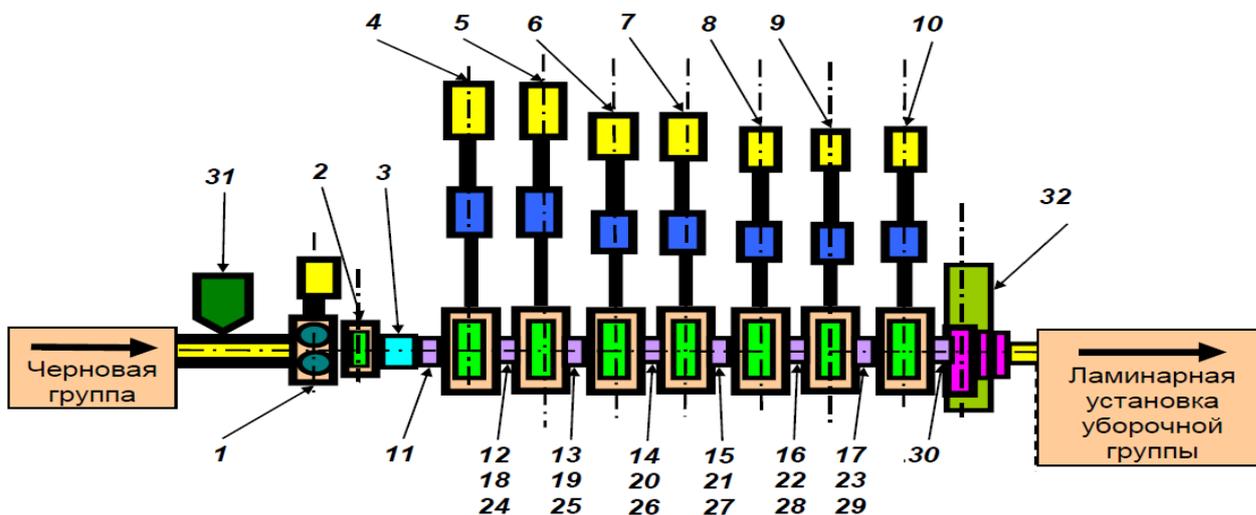


Рисунок 2.3 – Схема основного оборудования чистой группы НШПС 2000 ПАО «Северсталь»: 1. Летучие (31); 2. Чистовой окалиноломатель; 3. Гидросбив №6 с транспортными роликами; 4-10. Клетки № 6-12 (Кварто); 11-17. Вводные столы перед клетями 6-12; 18-23. Межклетьевые петледержатели №1-6; 24-30. Выводные столы за клетями 6-12; 32. Измерительный комплекс

После прохождения через чистовую группу полоса поступает на отводящий рольганг, проходит под приборами, осуществляющими контроль толщины, ширины и температуры конца прокатки. После выхода из последней клетки полоса поступает на отводящий рольганг, на котором находится установка ламинарного охлаждения, с помощью которой получают необходимую температуру скотки. После ламинарного охлаждения полоса поступает на моталки для сматывания в рулон. На стане установлены две группы моталок. Первая группа для скотки тонкого металла до 4 мм и вторая для скотки толстого свыше 4 мм.

Детализация температурных условий прокатки горячекатаных полос на НШПС 2000 представлена в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Температурные режимы прокатки промышленных образцов П-1 и П-2

Образец	Температура нагрева T_n , °С	Температура конца черновой прокатки $T_{к.ч.}$, °С	Температура начала чистовой прокатки $T_{н.ч.}$, °С	Температура конца чистовой прокатки $T_{к.п.}$, °С	Температура скотки $T_{см}$, °С
П-1	1234 – 1300	1110 – 1120	950 – 970	895 – 900	575 – 580
П-2	1254 – 1324	1120 – 1125	958 – 976	895 – 900	590 – 600

Влияние снижения концентрации алюминия в расплаве на состав неметаллических включений было проанализировано на промышленных выплавках П-1 и П-2, а также образцах промышленных плавок низколегированной трубной стали П-3-П-6,

изготовленных в промышленных условиях ПАО «Северсталь», химический состав которых представлен в таблице 2.3. На промышленных плавках П-1-П-6 исследовали изменение содержания алюминия и серы в металле при выплавке и внепечной обработке. При выплавке чугуна для кислородного конвертирования предварительно подвергали десульфурации на установке доводки чугуна (УДЧ). Конечное содержание серы в чугуне составляло 0,0020%, кроме плавки П-6, где концентрация серы достигала 0,0050%.

Таблица 2.3 – Химический состав металла промышленных плавков

Номер плавки	Среднее содержание элемента, массовая доля, %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Mo	V	Nb	Ti
П-3	0,07	0,26	0,58	0,006	<0,003	0,69	0,19	0,43	0,04	<0,005	<0,005	0,02	0,017
П-4	0,05	0,23	0,83	0,009	0,001	0,61	0,21	0,43	0,01	0,007	0,004	0,024	0,012
П-5	0,05	0,26	0,57	0,007	0,001	0,64	0,19	0,44	0,03	0,006	0,002	0,018	0,018
П-6	0,06	0,25	0,57	0,006	0,001	0,67	0,19	0,43	0,03	0,006	0,002	0,018	0,018

Экспериментальные плавки низколегированной стали выплавляли в 10-кг вакуумной индукционной печи в тигле из периклазового плавленного порошка с массовой долей MgO не менее 95% (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 Общий вид вакуумной индукционной печи

Исходной шихтой на экспериментальных плавках служило армко-железо производства ОЭМК. Масса шихты на плавках составляла 7800 кг. При выплавке для получения стали определенных составов в металл вносились добавки: кремний кристаллический, графитовый бой, марганец электролитический рафинированный, ниобий (НБШ-1), титан (ВТ1-0), ванадий металлический, мишметалл (Се = 66,78 %), алюминий.

Нагрев шихты, состоящей из армко-железа, проводился в условиях вакуума ($P_{\text{ост.}} = 1$ мм. рт. ст.). После расплавления шихты и достижения температуры металла 1600°C в рабочее пространство печи напускали аргон и в расплав через шлюзовые устройства последовательно вводили расчетные количества металлического кремния, графита, металлического марганца, хрома и других материалов. Температура расплава измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопарой погружения, электрохимические измерения выполнялись при использовании датчика окисленности стали «Celox». Выпуск металла из печи выполнялся при температуре $1600 - 1620^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона в прямоугольную металлическую изложницу, находящуюся в рабочем пространстве печи, с получением слитка толщиной 25 мм. После окончательного затвердевания выплавленного металла изложница со слитком выгружалась из рабочего пространства печи.

Химический состав выплавленных экспериментальных плавок предполагал различное содержание легирующие компоненты стали, которые могут влиять на коррозионные свойства. Фактический состав полученных экспериментальных плавок, приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав экспериментальных плавок

Номер плавки	Среднее содержание элемента, массовая доля, %											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb
Э-1	0,11	0,04	0,53	0,002	0,004	0,76	0,50	0,50	0,005	0,019	0,070	0,031
Э-2	0,06	0,21	0,60	0,002	0,004	0,80	0,50	0,11	0,006	0,016	0,072	0,056
Э-3	0,10	0,26	0,60	0,002	0,004	0,41	0,49	0,12	0,028	0,043	0,068	0,048
Э-4	0,06	0,27	0,57	0,002	0,004	0,40	0,50	0,48	0,024	0,032	0,074	0,056
Э-5	0,08	0,19	0,92	0,002	0,004	0,84	0,18	0,11	0,020	0,016	0,065	0,048
Э-6	0,03	0,25	0,59	0,002	0,004	0,79	0,097	0,51	0,018	0,017	0,068	0,049
Э-7	0,08	0,23	0,57	0,002	0,004	0,40	0,096	0,51	0,019	0,017	0,069	0,050
Э-8	0,04	0,28	0,58	0,002	0,004	0,42	0,097	0,12	0,012	0,015	0,070	0,051

Прокатка лабораторных и экспериментальных заготовок (плавок) на полосы производилась на лабораторном прокатном стане ДУО-300 (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»). Одноклетевой реверсивный стан ДУО-300 предназначен для прокатки слитков массой до 30 кг до требуемой толщины. При этом скорость прокатки составляет до 300 мм/с. В состав стана горячей прокатки ДУО-300 также входят камерные нагревательные электрические печи сопротивления с автоматическим контролем и регулированием температуры рабочего пространства печи для нагрева слитков и заготовок под прокатку, объемом $30 - 100 \text{ дм}^3$ с максимальной температурой нагрева до 135°C и установка

ускоренного охлаждения, которая позволяет осуществлять охлаждение проката со скоростью в диапазоне от 5 до 60 °C/с.

Для экспериментальной прокатки на лабораторном прокатном стане ДУО300 предварительно все заготовки нагревались в камерных нагревательных электропечах. Медленный нагрев литых заготовок (80×80×120 мм) производился до температуры 700 °C. Выбор режима нагрева обусловлен энергосиловыми параметрами стана ДУО 300 и необходимостью проработки металла по толщине с целью минимизации анизотропии свойств. Затем образцы нагревались до температуры 1100 °C и выдерживались в течение 30 минут. Далее образцы нагревались до температуры 1200 °C под последующую экспериментальную прокатку.

Ускоренное охлаждение прокатанной заготовки производили с помощью остывания в печи или в баке с водой и последующим остыванием прокатанной полосы на воздухе. Этот процесс имитировал смотку в рулон: ускоренное охлаждение полосы до температуры смотки с помощью установки ламинарного охлаждения на НШПС 2000. Подача заготовки в клеть стана ДУО 300, процесс прокатки и получение готовой полосы представлены на рисунке 2.5.

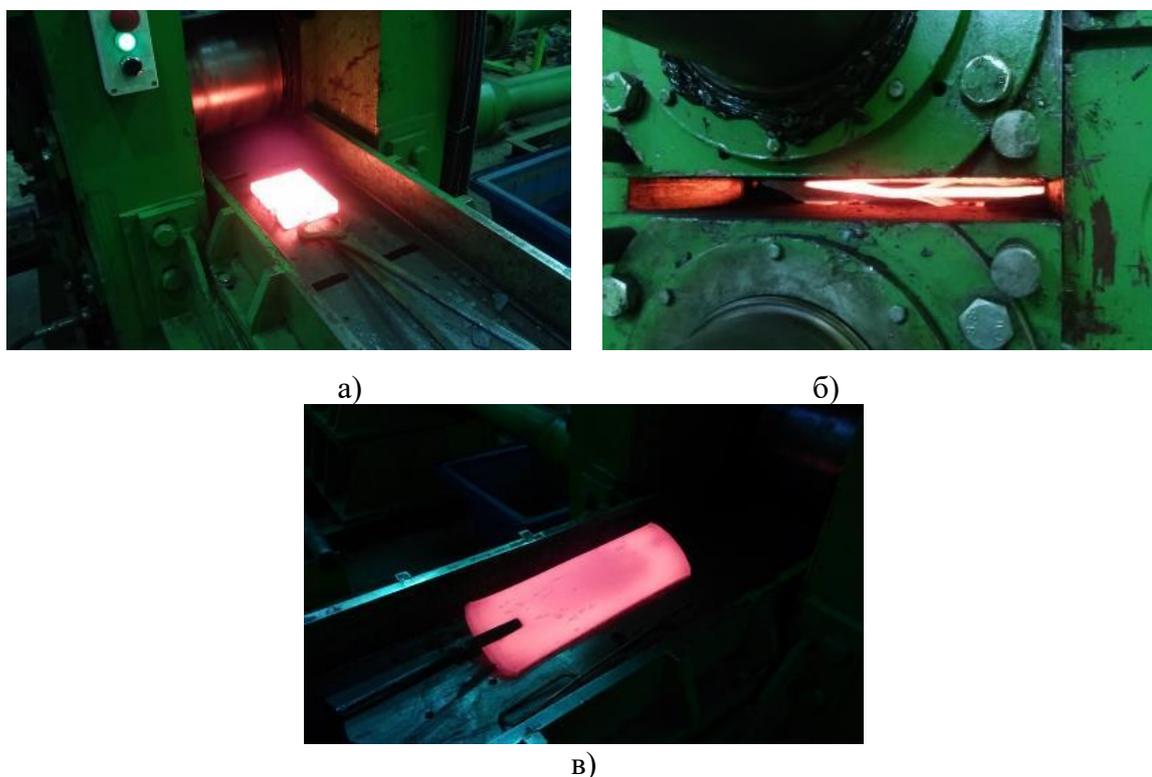


Рисунок 2.5 – Основные этапы процесса горячей прокатки на лабораторном прокатном стане ДУО-300: а) подача заготовки; б) деформация заготовки в валках стана; в) получение готовой полосы

В зависимости от условий прокатки (горячая, контролируемая и т.п.), целевой толщины проката при производстве проката на стане ДУО 300 разрабатывался температурно-деформационный режим прокатки. Для изготовления образцов, предназначенных для исследования механических свойств и микроструктуры, были прокатаны полосы толщиной 8-10 мм. В рамках лабораторного эксперимента, прокатку заготовок на стане ДУО 300 проводили по режиму контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением в средний интервал температур (550 – 600 °С) с последующим замедленным охлаждением на воздухе в течение 24 часов (имитация смотки) (рисунок 2.6).

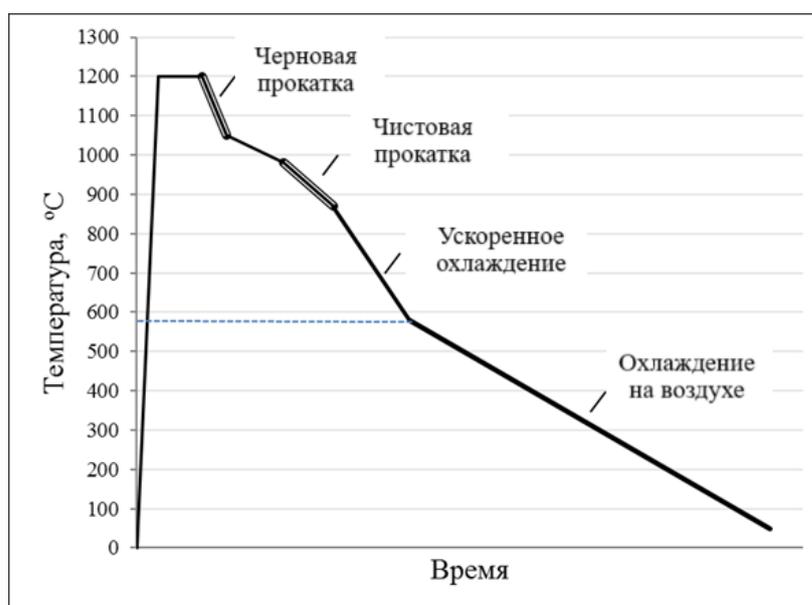


Рисунок 2.6 – Схема проведения лабораторного эксперимента на стане ДУО 300

Значения основных температурных параметров экспериментальной прокатки по технологии КП + УЛО представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Температурные режимы производства полос из сталей экспериментальных плавков

Нагрев, °С	Тем-ра начала черновой прокатки $T_{н.черн}, °С$	Тем-ра конца черновой прокатки $T_{к.черн}, °С$	Тем-ра начала чистовой прокатки $T_{н.чист}, °С$	Тем-ра конца прокатки $T_{кп}, °С$	Тем-ра начала ЛО $T_{нуо}, °С$	Тем-ра конца ЛО $T_{куо}, °С$	Скорость охлаждения $V_{охл}, °С/с$
1180 – 1200	1140 – 1180	1020 – 1060	960 – 1000	850 – 890	830 – 870	550 – 600	5 – 10

Для решения задачи построения термокинетической диаграммы (ТКД) для разрабатываемой композиций микролегирования низколегированных малоуглеродистых сталей с повышенной коррозионной стойкостью были использованы образцы плавков Э-1 и

Э-2, а также дополнительно были изготовлены образцы еще двух композиций микролегирования стали, химический состав которых представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Химический состав экспериментальных образцов (плавов), выбранных для построения термокинетической диаграммы

Образец (плавка)	Среднее содержание элемента, массовая доля, %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb	Mo
Э-9	0,04	0,28	0,71	0,063	0,004	0,12	0,49	0,11	0,44	0,027	0,069	0,053	-
Э-10	0,04	0,28	0,58	0,002	0,004	0,42	0,1	0,12	0,012	0,015	0,070	0,051	<0,005

Для экспериментального моделирования технологии производства проката с повышенной коррозионной стойкостью была использована экспериментальная плавка Э-11, химический состав которой представлен в таблице 2.7. Выпуск металла из печи производился при температуре 1620 – 1630 °С в атмосфере аргона, предусматривающим выпуск металла без вакуумной обработки. Деформационные режимы экспериментальной прокатки плавки Э-11 на лабораторном прокатном стане ДУО 300 представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Химический состав экспериментальной плавки для моделирования технологии производства рулонного проката на НШПС 2000 с повышенной коррозионной стойкостью

Номер плавки	Среднее содержание элемента, массовая доля, %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Nb	Ti	V
Э-11	0,07	0,27	0,88	0,010	0,011	0,73	0,01	0,013	0,24	0,007	0,004	0,002	0,005

Таблица 2.8 – Деформационный режим прокатки экспериментальных заготовок на лабораторном прокатном стане ДУО 300 плавки Э-11

Номер прохода	Начальная толщина заготовки, мм	Конечная толщина прокатной полосы, мм	Обжатие, %
1	38	30	21,1
2	30	24	20,0
3	24	19	20,8
4	19	15	21,1
5	15	12	20,0
6	12	10	16,7
7	10	8,5	15,0

Температурный режим прокатки экспериментальных заготовок представлен в таблице 2.9. В процессе прокатки и охлаждения производился контроль температуры ручным ИК-пирометром «Термоскоп100».

Таблица 2.9 – Температурный режим прокатки экспериментальных заготовок

Плавка	T _{к. черн.} , °С	T _{нач. чист.} , °С	T _{кон. чист.} , °С	T _{конца ЛО} , °С	Время ламинарного охлаждения, с
Э-11	1090	940	850	500	17

2.2. Методы исследования

2.2.1 Исследование химического состава

Химический состав стали исследуемых фрагментов труб, а также полученных лабораторных и экспериментальных плавков и образцов экспериментального и промышленного проката определялся в соответствии со стандартом ГОСТ 18895-97 [89] оптико-эмиссионной спектроскопии на приборе BRUKER Tasman Q4.

Расчет углеродного эквивалента для химического состава каждого образца производился по формуле:

$$C_3 = C + Mn/6 + (V + Cr + Mo)/5 + (Cu + Ni)/15, \quad (2.1)$$

где C, Mn, V, Cr, Mo, Cu, Ni – массовая доля, %, соответственно углерода, марганца, хрома, ванадия, ниобия, никеля, меди в одной плавке.

2.2.2 Исследование механических свойств

Испытания механических свойств проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 [90] на оборудовании FPZ-100/1 при нормальной температуре окружающей среды. В результате были получены данные о условном пределе текучести ($\sigma_{0,2}$), временном сопротивлении (σ_b) и относительном удлинении (δ_5), для которого базовой длиной служило значение в 50 мм.

Исследование образцов на ударный изгиб проводилось при пониженных температурах (минус 40 °С и минус 50 °С) в соответствии с ГОСТ 9454-78 [91] на маятниковой ударной испытательной машине ПСВ-30. Ударную вязкость при отрицательной температуре испытания минус 40 °С и долю вязкой составляющей в изломе образцов KCV₅₀ при отрицательной температуре испытания минус 50 °С определяли на образцах с острым надрезом.

2.2.3 Исследование микроструктуры и фазового состава сталей

Для выявления микроструктуры сталей, в том числе неметаллических включений использовали металлографический микроскоп Axiovert 40 MAT EN 61010-1. Поверхности образцов были предварительно подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 5639-82 [87] и ГОСТ 5640-2020 [93]. Для исследования структуры и частиц избыточных фаз использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM200CX (JEOL, Япония) в комплекте со сканирующей приставкой EM-ASID3D2 и приставкой для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа LINK SYSTEMS SERIESII при рабочем увеличении от 15 до 30 тыс., ускоряющем напряжении 120 kV и разрешении ~ 1 нм.

2.2.4 Исследование неметаллических включений и коррозионных свойств

Используя сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV компании «JEOL» с системой энергодисперсионного микроанализа от Oxford Instruments, были точно измерены размеры и химический состав неметаллических включений. Для исследования основных параметров НВ после электролитической экстракции был использован сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3700N с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при разных увеличениях.

Определение загрязненности неметаллическими включениями определяли в соответствии с ГОСТ 1778-70 [63]. В ходе исследования включения определенных размеров подсчитывали под микроскопом на нетравленных шлифах.

Загрязненность стали КАНВ определяли с помощью обработки поверхности шлифа специальным реактивом, разработанным на базе реактива Обергоффера. После травления данным реактивом неметаллические включения, проявляющие себя как коррозионно-активные, были исследованы на поверхности обработанного шлифа, при этом зона вокруг этих КАНВ имеет характерный вид. При травлении вокруг включения возникает темный ореол, ограничивающий область пониженной травимости стали вокруг включения. По результатам исследования определяли плотность включений (n) на единицу площади поверхности шлифа.

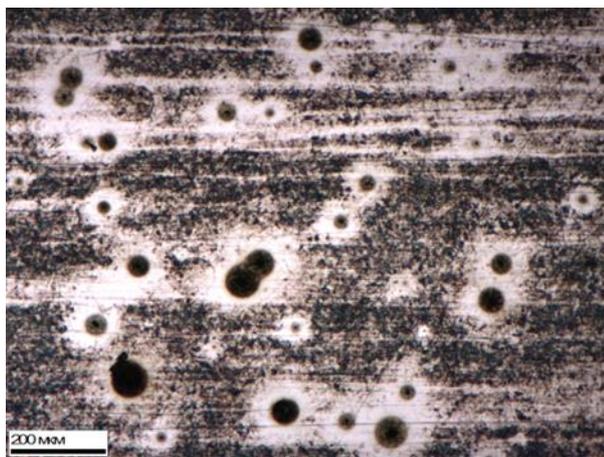


Рисунок 2.7 – Типичный вид коррозионно-активных неметаллических включений и соответствующих темных ореолов на поверхности образца вокруг них при травлении специальным реактивом

Исследование коррозионных свойств сталей проводилось с помощью гравиметрических испытаний, а также с помощью применения современных электрохимических методов.

Скорость общей коррозии определяли на образцах-пластинах размером 20×30×7 мм. Пробоподготовка всех образцов производилась в соответствии с ГОСТ Р 9.907-2007 [94]. До первоначального взвешивания пластины были зачищены, промыты, обезжирены и высушены. Данные операции были выполнены при пробоподготовке всех образцов перед испытаниями. Взвешивание проводили на лабораторных аналитических весах САРТОГОСМ ЛВ 210А с точностью до 0,0001. Далее образцы были помещены в сосуды емкостью 1 л, заполненные раствором. Для проведения сравнительных испытаний сталей различного химического состава на общую коррозию применяли 5%-ный нейтральный водный раствор NaCl. Длительность испытаний составила 240 часов. По окончании испытаний образцы вынимали из испытательной емкости и очищали от продуктов коррозии согласно ГОСТ Р 9.907-2007 [94]. После испытания образцы промывались, обезжиривались и высушивались для последующего взвешивания. По результатам взвешивания производился расчет общей скорости коррозии проводили по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}) \quad (2.2)$$

где Δm – потеря массы, г;

S – площадь поверхностей образца, м^2 ;

τ – продолжительность испытания, ч.

Также испытания на общую коррозию проводили в сероводородсодержащей среде гравиметрическим способом: ненагруженные образцы испытывали в коррозионной водной среде, содержащей сероводород (состав среды по стандарту NACE TM 0177 Метод А) [95].

Испытание на водородное растрескивание проводили по стандарту NACE TM 0284 [96]. Метод заключается в испытании ненагруженных образцов в растворе А – раствор хлорида натрия, уксусной кислоты, насыщенного сульфидом водорода при комнатной температуре и давлении. После испытания образцы разрезали, полировали и травили, так, чтобы отличить трещины от мелких включений, расслоений и других нарушений непрерывности. Далее измеряли длины и толщины обнаруженной трещины. Для каждого разреза высчитывали коэффициенты чувствительности, толщины и длины трещины.

Склонность сталей к неравномерной (локальной) коррозии определяли путем проведения электрохимических исследований: потенциодинамическим и потенциостатическим способами.

Исследование методом потенциодинамики предполагает процесс, в котором измеряется поляризационная кривая начиная с потенциала коррозии в 300 мВ до достижения потенциала минус 200 мВ с изменением потенциала на 0,5 мВ/с в водном растворе с ионами хлора [97]. Экспериментальная установка состоит из потенциостата, подключенного к трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорид-серебряным электродом-сравнения.

Результатом исследования полученных кривых после испытания являются потенциал свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), величина плотности тока при обратном ходе кривой при потенциале свободной коррозии (I , А/м²) и величина плотности тока насыщения (i , А/м²) при обратном ходе кривой при потенциале, отрицательнее потенциала свободной коррозии на 200 мВ (н.х.с.э.).

Для оценки стойкости против общей коррозии, которая представляет собой взаимосвязанные процессы равномерной и локальной коррозии, использовали метод потенциостатической выдержки. [98]. Метод потенциостатической выдержки больше ориентирован на оценку стойкости против общей коррозии, которая определяется совокупным действием равномерной и локальной коррозии.

В этом методе образцы стали выдерживаются в модельной коррозионной среде при постоянном потенциале в течение 60 минут. Состав коррозионной среды соответствует пластовым водам нефтяных месторождений Западной Сибири. Процесс оценки коррозионной стойкости включает измерение плотности тока после испытательного периода. Образцы, показывающие плотность тока менее 8 мА/см², считаются коррозионно-

стойкими, а те, у которых плотность меньше 6 мА/см², выделяются как особенно устойчивые к коррозии.

2.2.4 Расчет остаточный (мозаичных) напряжений

Остаточное напряжение, рассчитанное для включений радиусом 2 мкм и радиусом зоны металлической матрицы вокруг включения 79 мкм (рисунок 2.7) на границе раздела включение/матрица рассчитывалось по следующему уравнению [99]:

$$\sigma_r = \frac{(\alpha_M - \alpha_i)\Delta T}{\frac{0,5(1 + \nu_M) + (1 + 2\nu_M)d^3}{E_M(1 - d^3)} + \frac{1 - 2\nu_i}{E_i}} \quad (2.3)$$

где σ_r — радиальные напряжения; α_M и α_i — средние коэффициенты линейного термического расширения матрицы и включения соответственно;

ν_M и ν_i — коэффициенты Пуассона матрицы и включения, соответственно;

ΔT — изменение температуры (в данном исследовании установлено равным 875 °С);

E_M и E_i — упругие модули Юнга матрицы и включения, соответственно;

d — объемная доля включения, которую определяли следующим образом [99]:

$$d = \frac{R_i}{R_M} \quad (2.4)$$

где R_M и R_i — радиусы матрицы и включения, соответственно.

2.2.5 Исследование деформационно-скоростных и температурных параметров

Для проведения дилатометрических испытаний был использован закалочно-деформационный дилатометр DIL 805 A/D, который позволяет измерять изменения размеров образца, вызванные изменениями его температуры. Закалочный модуль (рисунок 2.8) обеспечивает индуктивный нагрев образца до определенного уровня температуры (в воздушной атмосфере, под защитным газом или в вакууме) и его последующее непрерывное охлаждение с различными скоростями (изменение по линейной или экспоненциальной зависимости). Фазовые превращения, возникающие в непрерывном процессе охлаждения или в изотермической фазе ожидания (которые могут быть также многоступенчатыми), определяются из линейной деформации образца на определенных уровнях его температуры. Полученные ТКД позволяют моделировать процессы

охлаждения листа и прогнозировать характер получаемой структуры в зависимости от скорости охлаждения [100].

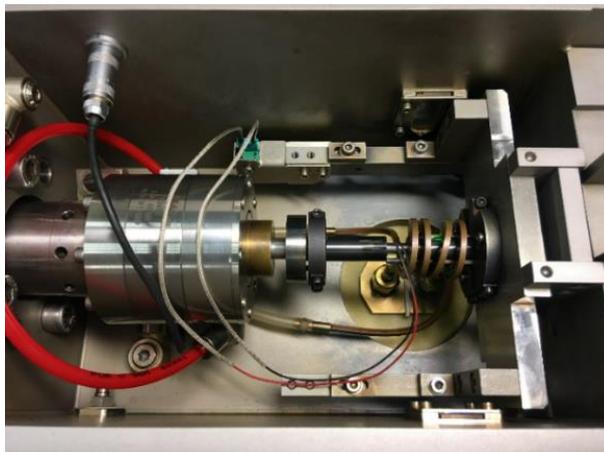


Рисунок 2.8 – Общий вид камеры закалочного-деформационного дилатометра DIL 805 A/D (деформационный модуль) с установленным образцом

В рамках металлофизического анализа критические точки для каждого химического состава стали определяли из ТКД при помощи расчета. Эмпирическая связь между увеличением температурой начала торможения рекристаллизации (T_{nr}), вызванным микролегирующими элементами Nb, Ti и V, описывается следующей формулой [101]:

$$T_{nr}=887 + 464C - 357Si + 363Al + 890Ti + (6445Nb - 644 \sqrt{Nb})+(732V-230\sqrt{V}) \quad (2.5)$$

Для определения температуры выделения феррита из аустенита (A_{r3}) использовали формулу [102]:

$$A_{r3}= 910 - 310C - 80Mn - 80Mo - 55Ni - 20Cu - 15Cr + 0,35(t - 8) \quad (2.6)$$

Температуру начала бейнитного превращения (B_s) определяли по формуле [103]:

$$B_s = 830 - 270C - 90 Mn - 37 Ni - 70 Cr - 83 Mo, \quad (2.7)$$

где C, Mn, Cr, Ni, Cu, V, Mo, B – массовая доля химических элементов.

t – конечная толщина листового проката;

T_{nr} – температура начала торможения рекристаллизации;

A_{r3} – температуры начала превращения аустенита в феррит;

B_s – температуры начала бейнитного превращения.

Температуру начала мартенситного превращения определяли по формуле А.А. Попова [104]:

$$M_n = 520 - 320 \cdot C - 45 \cdot Mn - 30 \cdot Cr - 20 \cdot (Ni + Mo) - 5 \cdot (Cu + Si) \quad (2.8)$$

где С, Мп, V, Cr, Ni, Мо, Cu, Si – массовая доля, %, соответственно углерода, марганца, хрома, никеля, молибдена, меди и кремния в одной плавке.

Режимы проведения дилатометрических испытаний приведены в таблице 2.10. Полученные в ходе дилатометрических испытаний указанных образцов кривые для исследуемого диапазона скорости охлаждения (0,1 – 100 °С/с), были использованы для построения ТКД. Исследование структуры проводилось при увеличениях х50, х200 на образцах после полировки, а также последующего травления для выявления характера структурно-фазового состава металла.

Таблица 2.10 – Режимы проведения дилатометрических испытаний при построении ТКД для выбранных экспериментальных плавок (образцов)

Режим испытаний	Температура нагрева, °С	Скорость нагрева, °С/с	Время выдержки, мин	Температура конца охлаждения, °С	Скорость охлаждения, °С/с	Среда
5	950	2	1	50	0,1	вакуум
7	950	2	1	50	1	вакуум
6	950	2	1	50	10	азот
1	950	2	1	50	25	азот
4	950	2	1	50	50	азот
3	950	2	1	50	75	азот
2	950	2	1	50	100	азот

В рамках экспериментальной апробации на дилатометре DIL 805 A/D процесса прокатки для НШПС 2000 рулонного проката был использован следующий деформационный режим (рисунок 2.9): режим прокатки в черновой группе клетей имитировался двумя обжатиями с истинной степенью деформации 0,2 и скоростью деформации 2 с⁻¹. Прокатка в чистовой группе клетей имитировалась двумя обжатиями с истинной степенью деформации 0,15 и скоростью деформации 5 с⁻¹, что соответствует более высоким обжатиям в черновой группе клетей, имеющим место в реальных производственных условиях.

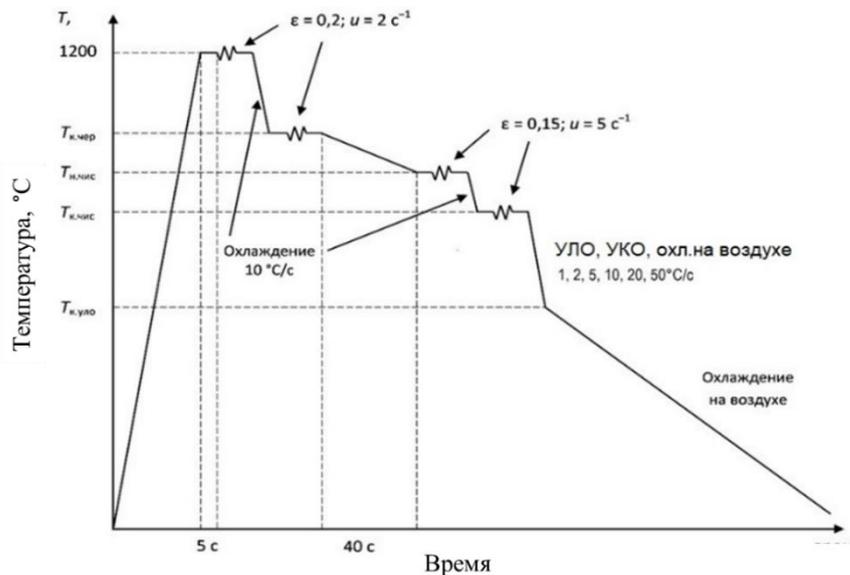


Рисунок 2.9 – Технологическая схема моделирования на деформационном dilatометре DIL 805 A/D режимов производства рулонного проката

В рамках экспериментальной апробации производства на НШПС 2000 рулонного проката было испытано девять образцов проката от экспериментальной плавки Э-13 на деформационном dilatометре DIL 805 A/D. Варьируемыми параметрами были выбраны: температура конца черновой прокатки $T_{к.чер}$ (температура после 5-й клетки); температура начала $T_{н.чис}$ и конца $T_{к.чис}$ чистовой прокатки; температура конца ламинарного охлаждения $T_{к.уло}$, как наиболее значимые технологические параметры, влияющие на качество получаемого проката. Значения перечисленных параметров, представленные в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Температурные параметры моделирования производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на деформационном dilatометре

Номер режима	$T_{к.чер}, °C$	$T_{н.чис}, °C$	$T_{к.чис}, °C$	$T_{к.уло}, °C$
1	1075	900	825	475
2	1090	900	800	450
3	1090	900	800	500
4	1090	940	850	450
5	1090	940	850	500
6	1050	880	800	450
7	1050	880	800	500
8	1050	910	850	450
9	1050	910	850	500

Испытательный комплекс «Gleeble System 3800» с установкой Hydrowedge II был использован для моделирования процессов горячей деформации и последующего охлаждения. Установка помогает исследовать реологические свойства материала в широком диапазоне температурных условий и скоростей деформационного воздействия. При этом максимально точно воспроизводятся режимы деформации, реализующие на прокатном стане, в том числе с применением системы вакуумных насосов в рабочей камере установки «Hydrawedge II», которая создает необходимый вакуум для снижения окисленности при высоких температурах испытаний. Камера модуля Hydrowedge II с цилиндрическим образцом представлена на рисунке 2.10.

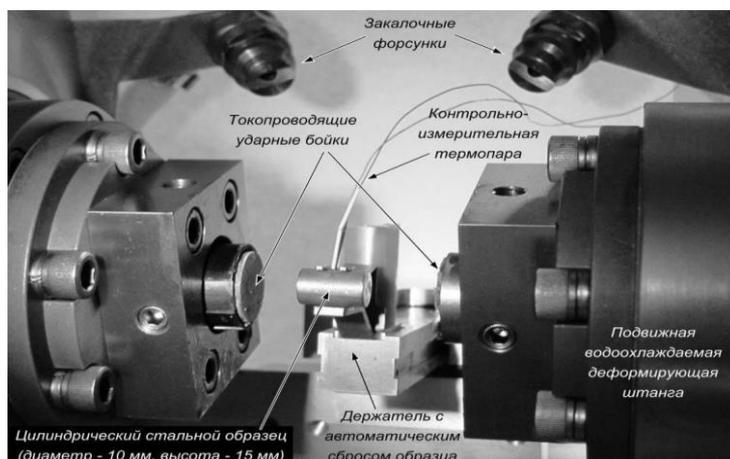


Рисунок 2.10 – Размещение образца в рабочей камере модуля Hydrowedge II [105]

Для определения истинного значения напряжения материала $\sigma_{ист}$ во время накопления пластических изменений использовали соотношение между непосредственным значением силы от деформирующего элемента $F_{мгн}$ и мгновенным размером сечения образца S_0 , применяя формулу.:

$$\sigma_{ист} = \frac{F_{мгн}}{S_0} \left(1 - \frac{\Delta h}{h_0}\right) \quad (2.9)$$

Принимая во внимание изменения реальной температуры деформации и трения между образцами и рабочими инструментами, в том числе учитывая их размеры экспериментально полученные кривые текучести были скорректированы.

Учет трения проводили по формуле, отражающей характер несоответствия получаемых первичных данных по напряжению, рассчитанному с учетом степени деформации идеально осаживаемого цилиндрических образца (без трения и искажения образующей поверхности) по сравнению с фактическим образцом и реальными условиями трения:

$$\sigma = \frac{\sigma_T}{\left(1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} f \frac{r_0}{h_0} \exp\left(\frac{3\varepsilon}{2}\right)\right)} \quad (2.10)$$

где σ_T – значение напряжения течения с учетом поправки на температуру испытания, МПа;

ε – истинная степень деформации;

f – коэффициент трения между торцами образца и бойками;

r_0, h_0 – начальные радиус и высота образца, мм.

Во время термомеханических испытаний на установке процесс нагревания не следует адиабатическому принципу из-за теплообмена, возникающего при контакте с деформирующими бойками [106]. Более того характер теплообмена носит переменный характер, т.е. зависит от степени обжатия образца и площади контакта. Также имеет место потеря тепла за счет активного излучения от образующих поверхностей цилиндрического образца (интенсивность которого также имеет переменный характер за счет изменения геометрических размеров при сжатии).

Предложен метод трехмерного моделирования, который позволяет точно корректировать диаграммы деформации, учитывая реальные температурные условия и скорость деформации. Это обеспечивает более точное представление о напряжениях в материале.

На основе собранных экспериментальных значений сопротивления, скорректированных на влияние трения, и данных по температуре и скорости деформации, можно сформировать трехмерную поверхность для каждого уровня логарифмической пластической деформации, отражающую изменение логарифма сопротивления. Влияние температуры и скорости деформации на деформационное поведение материала описывали температурно-скомпенсированной скоростью деформации (параметром Зенера-Холломона) [106]:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = AF(\sigma), \quad (2.11)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации (s^{-1});

T – абсолютная температура деформации (К);

R – газовая постоянная (8,31 Дж/моль*К);

Q – энергия активации процесса, контролирующего горячую деформацию (кДж/моль).

Функция $F(\sigma)$ определяется с использованием трех различных математических выражений [106].:

$$F(\sigma) = \sigma^{n'} \text{ для } \alpha\sigma < 0.8; \quad (2.12)$$

$$F(\sigma) = \exp(\beta\sigma) \text{ для } \alpha\sigma > 1.2; \quad (2.13)$$

$$F(\sigma) = \text{ для всех } \sigma. \quad (2.14)$$

где A, β, n, n' – константы исследуемого материала, подлежащие определению из данных экспериментов; $\alpha = \beta/n'$.

В исследовании использовались специально подготовленные цилиндрические образцы стали, которые после предварительной деформации подвергались воздействию высоких температур и последующему охлаждению перед испытаниями на сжатие. Образцы стали предварительно деформировали, затем нагревали до температуры 1200 °С и охлаждали со скоростью 2 °С в секунду до заданной температуры, где их выдерживали в течение трех минут перед началом испытаний на сжатие. Температурные условия варьировались от 950 до 1150 °С с шагом в 50 °С, а скорости деформации составляли 0,1; 3 и 30 с⁻¹. Общая схема испытания на испытательном комплексе «Gleeble System 3800» представлена на рисунке 2.11.

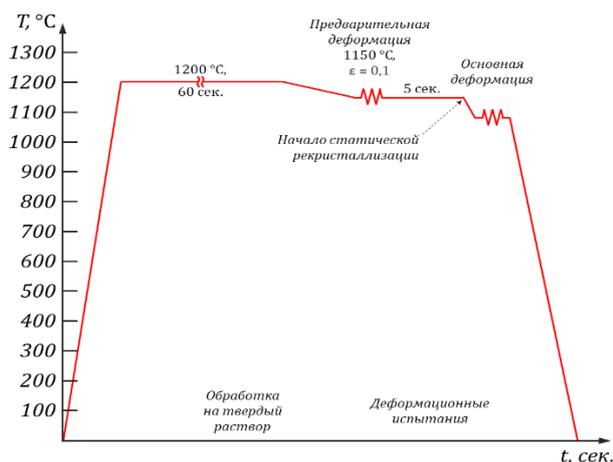


Рисунок 2.11 – Схема испытания образцов низкоуглеродистой стали на комплексе «Gleeble System 3800» при моделировании горячей прокатки

Для моделирования различных режимов охлаждения после горячей прокатки использовали также испытательный комплекс «Gleeble 3800». Для проведения эксперимента была предложена схема испытания, которая моделирует разработанные

температурные и деформационные режимы производства рулонного проката. Имитация термомеханического процесса прокатки в черновой и чистовой группах клетей НШПС 2000 состояла из следующих этапов проведения испытаний:

- нагрев образцов до температуры $t_0 = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура нагрева под прокатку) и выдержка при данной температуре в течение 15 с;
- деформация со скоростью деформации: $\dot{\epsilon} = 5 \text{ с}^{-1}$ и степенью деформации: $\epsilon_1 = 40\%$ (процесс черновой прокатки);
- охлаждение до температуры $t_2 = 950 \text{ }^\circ\text{C}$;
- двойная деформация с одинаковой степенью деформации: $\epsilon_3 = \epsilon_2 = 25\%$, и скоростью деформации: $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$, при междеформационной паузе равной 1 секунде (чистовая прокатка).

После завершения деформации были реализованы три варианта режима охлаждения:

1) «режим ускоренного охлаждения» предусматривал принудительное охлаждение потоком воздуха под давлением из форсунок, установленных в рабочей камере модуля со скоростью около $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$;

2) «режим воздушного охлаждения» предусматривал естественное охлаждение на воздухе со скоростью $0,025 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ($40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$);

3) «базовый режим» предусматривал моделирование фактических условий охлаждения полосы на установке ламинарного охлаждения НШПС 2000 ПАО «Северсталь», рассмотренного выше, т.е. ламинарное охлаждение непосредственно после прокатки со скоростью около $15 \text{ }^\circ\text{C}$ до температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующее охлаждение в рулоне $0,025 \text{ }^\circ\text{C}$ ($40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$) до комнатной температуры.

Общая схема испытания представлена на рисунке 2.12.

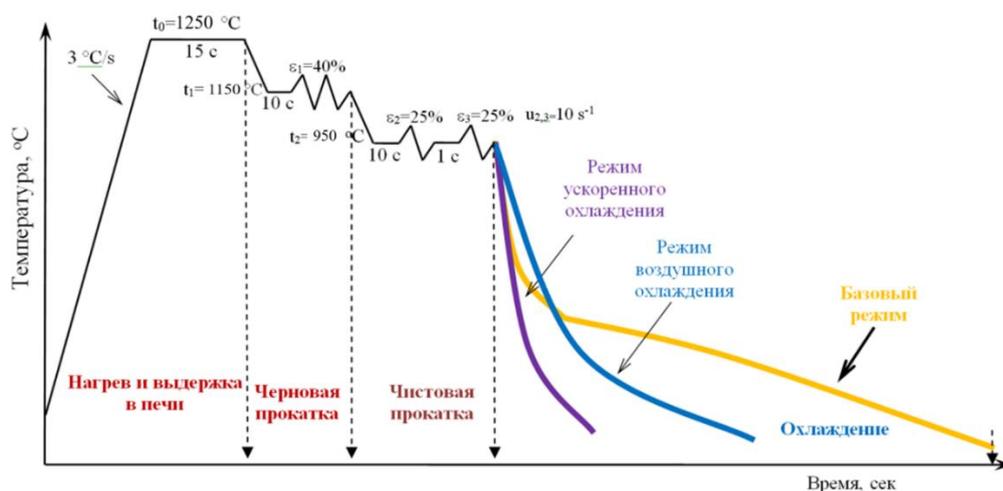


Рисунок 2.12 – Схема испытания образцов низкоуглеродистой стали на комплексе «Gleeble System 3800» при моделировании горячей прокатки

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ

На формирование неметаллических включений оказывает влияние состав и состояние футеровки конвертера и ковша, т.е. вид используемых в металлургическом процессе огнеупорных материалов. При этом, в связи с развитием сталеплавильных технологии и использовании современного оборудования обнаруженные включения имеют еще более сложный композиционный состав [107]. Это обуславливает целесообразность изучения основных механизмов, лежащих в основе возникновения и развития точечной коррозии низколегированных сталей, содержащих различные неметаллические включения, а также то, какое влияние эти включения и их характеристики оказывают на процесс разрушения металла.

Степень влияния НВ на многие механические и эксплуатационные характеристики стали велика. Неметаллические включения, такие как оксиды, сульфиды, нитриды и фосфиды, могут негативно влиять на свойства стали, приводя к снижению прочностных характеристик, снижению коррозионной стойкости, ухудшению свариваемости, а также повышенному износу металла, содержащего большое количество неметаллических включений. В то же время известно, что неметаллические включения могут оказывать и положительное влияние на свойства металла. Например, НВ может способствовать дополнительной закалке некоторых типов сталей и улучшению обрабатываемости. В связи с этим определение состава включений, его содержания и распределение в стали имеет решающее значение для получения обеспечения производства продукции с требуемыми характеристиками.

По мере эксплуатации трубопровода в результате локальной коррозии происходит разрушение металлической матрицы вокруг неметаллических включений, т.е. на поверхности и в подповерхностной зоне проката образуются очаги коррозии, выступающие в дальнейшем концентраторами напряжения при воздействии ударной нагрузки [108]. Это обуславливает целесообразность изучения основных механизмов, лежащих в основе возникновения и развития точечной коррозии низколегированных сталей, содержащих различные неметаллические включения, а также то, какое влияние эти включения и их характеристики оказывают на процесс разрушения металла.

В данной главе приводятся результаты сравнительного исследования коррозионной стойкости образцов низколегированного трубного проката, изучение основных характеристик неметаллических включений (состав, морфология и количество) в типичных трубных сталях, а также количественная оценка начальной стадии локального

коррозионного разрушения металлической матрицы вокруг различных неметаллических включений, присутствующих на поверхности трубопроводных сталей.

3.1 Сравнительное исследование коррозионной стойкости труб

Для исследования влияния неметаллических включений на эксплуатационную (коррозионную) стойкость трубных сталей были использованы образцы низколегированной стали, отобранные от двух различных труб, после их продолжительной эксплуатации в условиях нефтепромыслов Западной Сибири Российской Федерации. Образец Т-1, эксплуатировался до выхода трубы из строя в течение 3-х лет, а образец Т-2 - более 10 лет. Химический состав образца Т-1, в первом приближении соответствующий стали 13ХФА, отличается более низким содержанием углерода и марганца, а также, более высоким содержанием хрома (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав исследуемых образцов, отобранных от труб.

Образец	Среднее содержание элемента, массовая доля, %											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	V
Т-1	0,09	0,21	0,58	0,013	0,016	0,57	0,027	0,15	0,17	0,025	0,006	0,042
Т-2	0,23	0,27	1,24	0,013	0,024	0,05	0,014	0,07	0,11	0,008	0,003	<0,005

Образец Т-1 визуально характеризуется наличием зон глубокой язвенной коррозии на внутренней поверхности трубы, а у образца Т-2 эта поверхность в основном покрыта равномерным плотным слоем окалина, защищающим стенку трубы от дальнейшего проникновения коррозии (рисунок 2.1). В целом вторая труба характеризуется существенно более высокой коррозионной стойкостью, чем первая.

Механические свойства рассматриваемых образцов соответствуют уровню требований к прокату класса прочности К52-К56. Общий вид микроструктуры образцов Т-1 и Т-2 приведен на рисунке 3.1. Образец Т-2 трубной стали характеризуется наличием выраженной структурной полосчатости, традиционно считающейся негативным фактором в части механических свойств, в том числе коррозионной стойкости [109]. Однако срок службы этой трубы до сквозного промыва в три раза дольше, чем у трубы Т-1. Можно предположить, что в условиях нефтепромыслов Западной Сибири структурная полосчатость для рассматриваемых образцов трубной стали не оказывает решающего влияния на эксплуатационную стойкость нефтепромысловых труб.

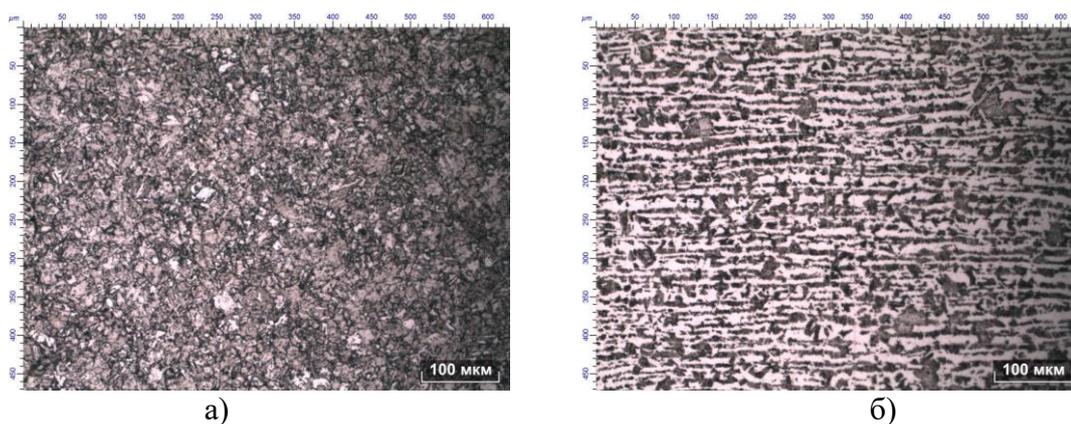


Рисунок 3.1 – Микроструктура образцов: а) образец Т-1; б) образец Т-2

На основании литературных данных, известно, что одной из основных характеристик, определяющих коррозионную стойкость промышленных труб и трубного проката, является наличие и состав неметаллических включений, которые проявляют коррозионную активность. Приведенные на рисунках 3.2а и 3.2б макрошлифы поперечного сечения рассматриваемых образцов труб в зоне сквозного промыва стенки показывают, что низкая коррозионная стойкость образца Т-1 может быть связана со значительным количеством крупных коррозионно-активных неметаллических включений, в зоне скопления (кластеров) которых наиболее интенсивно развивается локальная коррозия. Зона локальной коррозии на внутренней поверхности образца трубы Т-1 вблизи скопления таких неметаллических включений хорошо заметна на рисунке 3.2а. Это обуславливает необходимость более глубокого изучения вопроса влияния НВ на коррозионную стойкость таких трубных сталей. Для этого может быть использован метод (3D) исследования состава и объемного распределения неметаллических включений с использованием электролитической экстракции (ЭЭ).

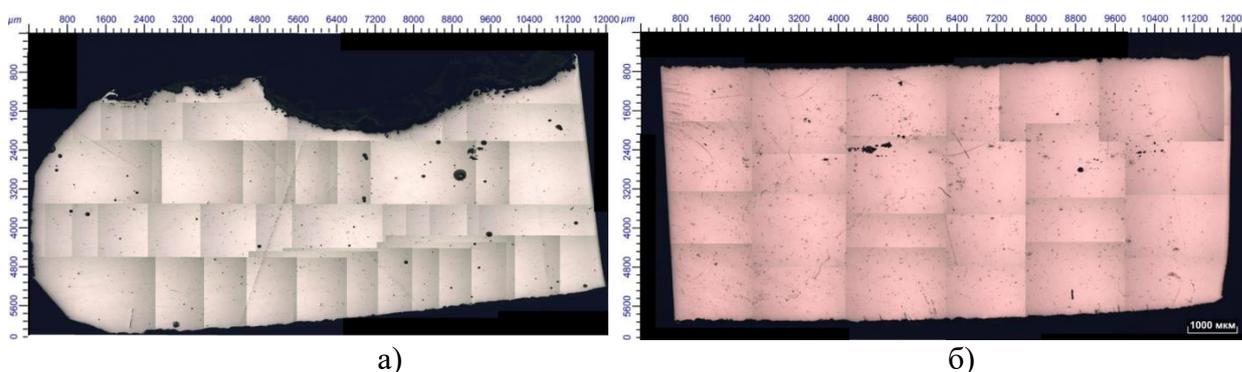


Рисунок 3.2 – Макрошлифы поперечного сечения исследуемых образцов, характеризующий износ по внутренней поверхности трубы (верхняя часть рисунка): а) образец Т-1; б) образец Т-2

Способ исследования неметаллических включений методом электролитической экстракции

Использование обычного двумерного (2D) метода для исследования неметаллических включений и их кластеров на полированных сечениях образцов металла не всегда достаточно информативно. Это особенно заметно при изучении неметаллических включений и их кластеров, а также морфологии этих включений, которые могут изменяться в процессе пластической деформации [110-116].

Для трехмерного (3D) исследования различных включений и их скоплений в различных марках стали (в том числе и в различных видах металлопроката) был использован метод электролитического растворения (электролитической экстракции – метод ЭЭ) [110-116]. При реализации этого метода материал металлической матрицы образца растворяется в электролите. Поскольку более стабильные (устойчивые) неметаллические включения и кластеры не растворимы в электролите, в результате электролитической экстракции неметаллические включения и кластеры последовательно извлекаются из металлической матрицы при ее растворении. После фильтрации электролита они могут быть исследованы на поверхности фильтра с помощью электронного микроскопа. При этом характеристики (морфология, количество, размер, состав и т.д.) включений и их кластеров на пленочном фильтре могут быть определены гораздо точнее по сравнению с измерением их двухмерных сечений на поверхности шлифа. Имеющийся опыт показывает [115-116], что рассмотренный 3D-метод имеет значительные преимущества по сравнению с традиционным 2D-методом при изучении сложных включений и скоплений КАНВ. С помощью ЭЭ метода могут быть исследованы отдельные неметаллические включения и их кластеры в диапазоне размеров от 0,05 до 500 микрон в металлических образцах, в том числе отобранных на разных этапах производства любого сортамента металлопроката.

Габариты металлического образца и его поверхность для электролитической экстракции представлены на рисунке 3.3а. Принципиальная схема процесса электролитической экстракции показана на рисунке 3.3б [110-116].

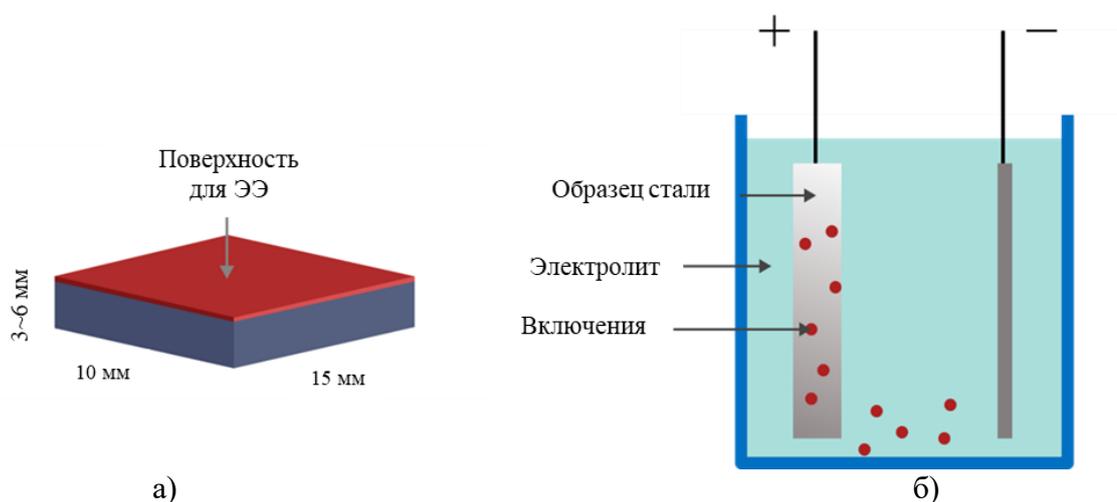


Рисунок 3.3 – Схема процесса электролитической экстракции металлического образца [110-116]

Перед электролитической экстракцией образцы металла очищали от окисленного (коррозионного) слоя. Для рассматриваемого эксперимента массу растворенного металла в процессе ЭЭ варьировали в диапазоне 0,12-0,13г. Глубина растворенного металлического слоя для каждого образца составляла приблизительно 85 мкм. После растворения поверхностного слоя на каждом образце стали, электролит с выделенными неметаллическими включениями фильтровали с помощью мембранного поликарбонатного фильтра с размером пор 0,4 мкм. После этого включения, оставшиеся на поверхности фильтра, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (S-3700N, Hitachi) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией при разных увеличениях.

В ходе исследования после электролитической экстракции на поликарбонатном фильтре были определены такие характеристики неметаллических включений, как размер, количество, состав и морфология. Для каждого образца было изучено до 260 включений, для которых измеряли максимальную длину (L) и ширину (W) каждого включения. При этом степень отклонения от сферической формы каждого из неметаллических включений определяли из соотношения его сторон AR , т.е. как отношение между измеренной длиной и шириной включения ($AR = L/W$).

Эквивалентный размер неметаллических включений (d_{eq}) в стальных образцах рассчитывали, как среднее значение между длиной и шириной $d_{eq} = (L+W)/2$.

Число неметаллических включений в единице объема образца стали для каждого интервала размеров определяли из следующего соотношения:

$$N_V = n \cdot \frac{A_f}{A_{obs}} \cdot \frac{\rho_m}{W_{dis}} \quad (3.1)$$

где n – число неметаллических включений в заданном диапазоне размеров;

A_f и A_{obs} – это общая площадь пленочного фильтра ($\sim 1200 \text{ мм}^2$) с включениями после фильтрации и площадь фильтра, на которой анализировались включения с помощью СЭМ, соответственно;

ρ_m – это плотность стали ($\sim 0,0078 \text{ г/мм}^3$);

W_{dis} – соответствует весу металла, растворенного при электролитической экстракции.

Неметаллические включения, обнаруженные на поверхности фильтра после электролитической экстракции образца стали Т-1 показаны на рисунке 3.4 и в таблице 3.2.

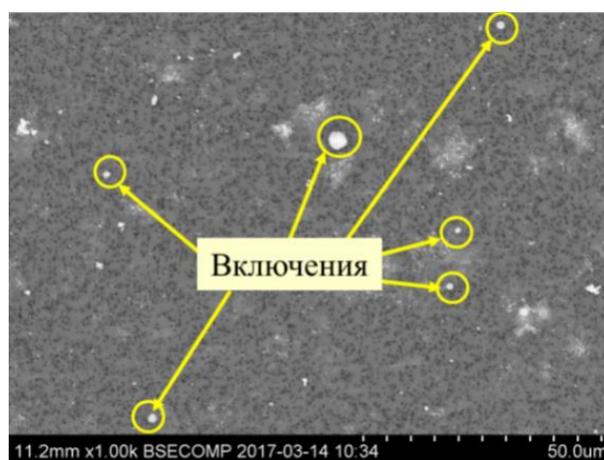
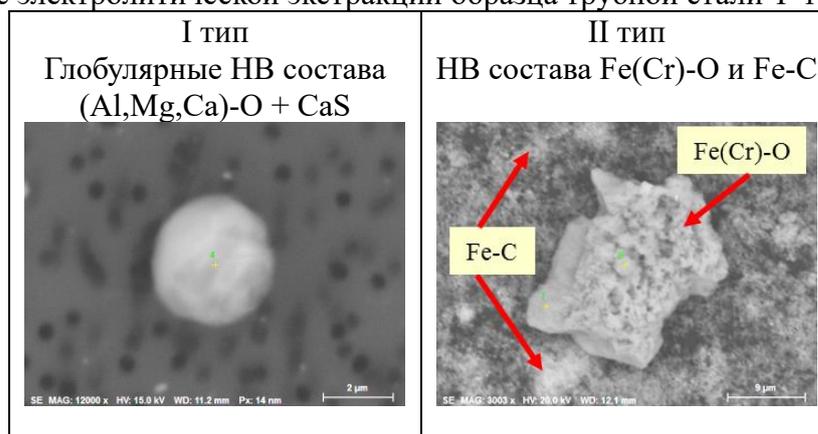


Рисунок 3.4 – Неметаллические включения на поверхности фильтра после ЭЭ образца стали Т-1

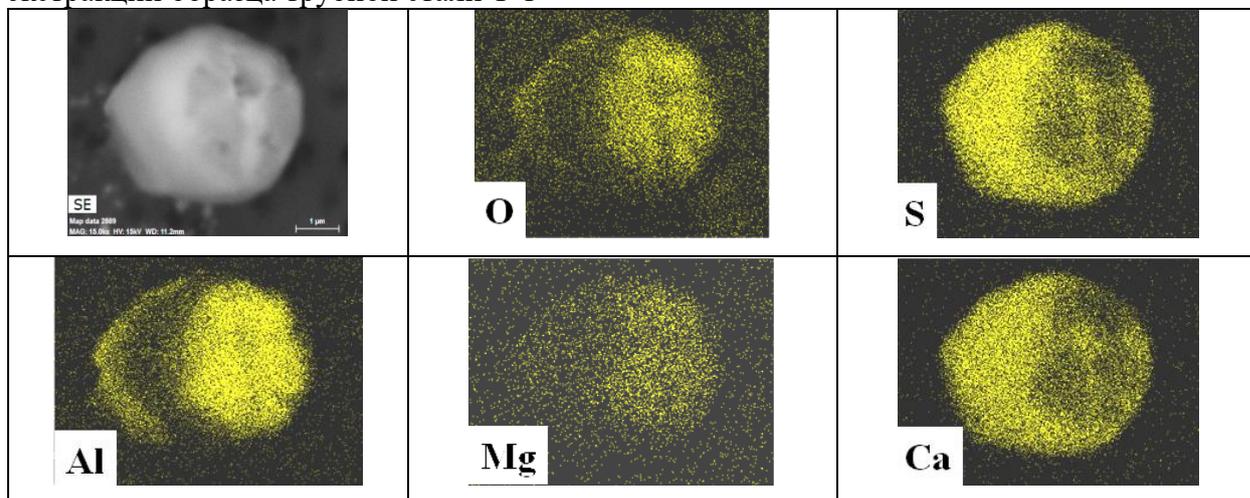
Таблица 3.2 – Типичные неметаллические включения, наблюдаемые на поликарбонатных фильтрах после электролитической экстракции образца трубной стали Т-1.



Большая часть неметаллических включений имеет сферическую форму и состоит в основном из оксидов (Al_2O_3 , MgO и CaO), а также сульфидной фазы (CaS). Распределение

основных элементов (O, S, Al, Mg и Ca) в таком типичном включении представлено в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Распределение основных элементов в сложном оксисульфидном включении, обнаруженном на поверхности поликарбонатного фильтра после электролитической экстракции образца трубной стали Т-1



В образце стали Т-1 преобладают сложные включения на основе алюмомагниево-шпинели и сульфида кальция. При этом содержание фазы CaS в этом типе включений может изменяться в диапазоне от 9% до 81% при среднем значении $\sim 38 \pm 20\%$. Количество основных оксидных фаз, присутствующих в составе включения, составляет $\sim 65 \pm 16\%$ Al_2O_3 , $\sim 27 \pm 18\%$ CaO и $6 \pm 5\%$ MgO. Отметим, что в образце Т-1 также был обнаружен другой тип включений на основе железа с составом Fe(Cr)-O и Fe-C (таблица 3.2).

Размерное распределение всех неметаллических включений, полученное после электролитической экстракции образца трубной стали Т-1, приведено на рисунке 3.5. Суммарное количество всех неметаллических включений в единице объема металла этого образца (объемная плотность включений) составляет $N_V = 6,02 \cdot 10^4$ вкл./мм³.

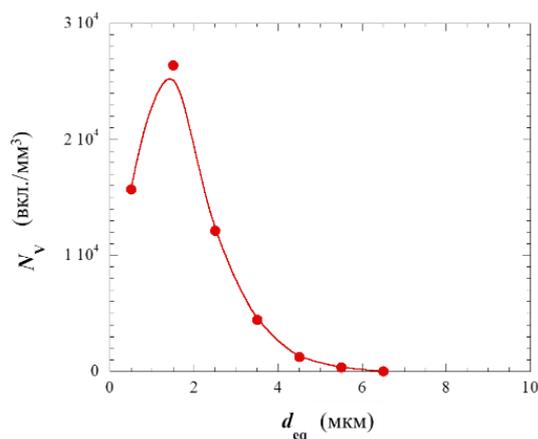


Рисунок 3.5 – Величина объемной плотности неметаллических включений в зависимости от их гранулометрического размера (эквивалентного диаметра d_{eq}), полученная методом электролитической экстракции образца трубной стали Т-1

По конфигурации и составу другие типы неметаллических включений были обнаружены в образце трубной стали Т-2. Общий вид неметаллических включений, обнаруженных на поверхности поликарбонатного фильтра после электролитической экстракции образца трубной стали Т-2 представлен на рисунке 3.6.

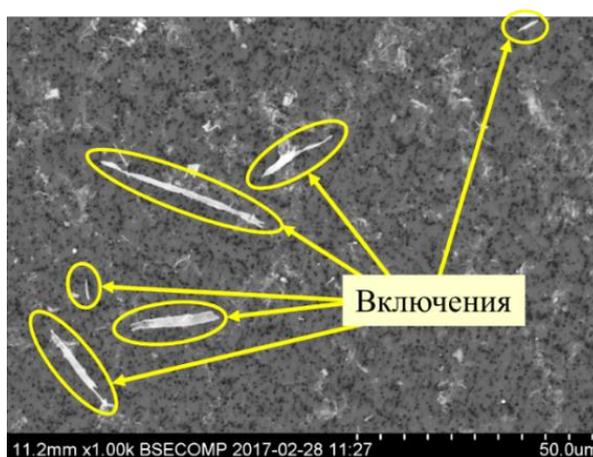
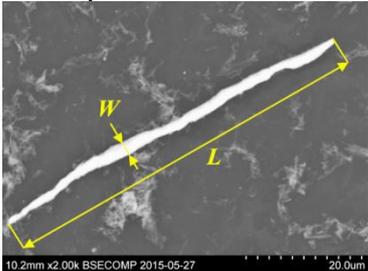
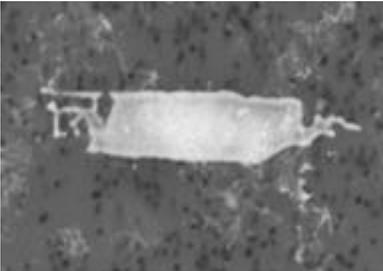
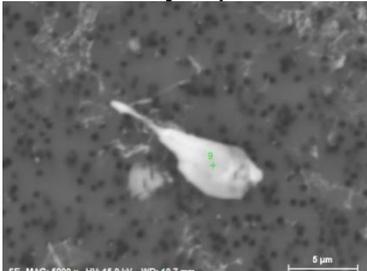


Рисунок 3.6 – Общий вид неметаллических включений на поверхности фильтра после ЭЭ образца трубной стали Т-2

Обнаруженные неметаллические включения после электролитической экстракции образца Т-2 были разделены на три группы по конфигурации в зависимости от морфологии и их состава (Таблица 3.4):

- I тип — это стержневидные MnS включения;
- II тип – это пленочные MnS включения ;
- III тип – оксисульфиды, содержащие (Al,Mg,Ti)-O ядро и MnS, как наружный слой.

Таблица 3.4 – Типичные неметаллические включения на поверхности фильтра после ЭЭ образца Т-2

I тип Стержневидные MnS	II тип Пленочные MnS	III тип Оксисульфиды
		
$L \sim 2-81 \text{ мкм}$ $W \sim 0,5-6,5 \text{ мкм}$ $AR \sim 4-18$	$L \sim 2-24 \text{ мкм}$ $W \sim 1-6 \text{ мкм}$ $AR \sim 2-13$	$L \sim 1-7 \text{ мкм}$ $W \sim 0,8-4 \text{ мкм}$ $AR \sim 1,1-4$

Гранулометрический размер сульфидных включений, полученных после электролитической экстракции образца Т-2, приведен на рисунке 3.7. Общее количество включений в единице объема металла этого образца составляет $8,36 \cdot 10^4$ вкл./мм³.

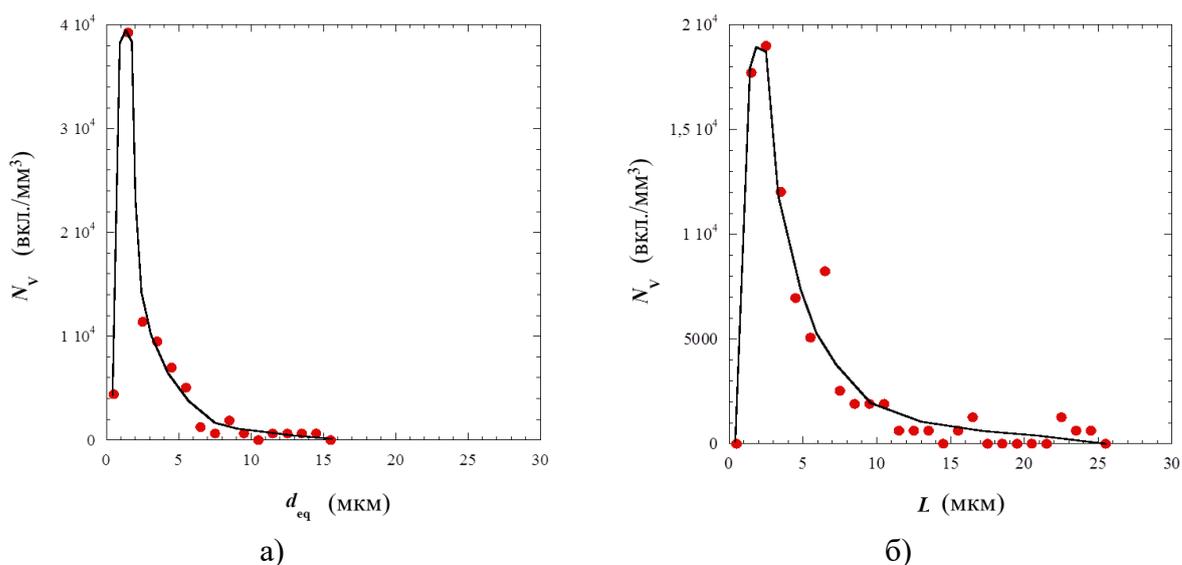


Рисунок 3.7 – Зависимость объемной плотности сульфидных включений от их гранулометрического размера, полученная методом электролитической экстракции образца трубной стали Т-2 (а - d_{eq} , б - L)

Средние значения параметров неметаллических включений, которые наблюдаются по результатам электролитической экстракции рассматриваемых образцов трубной стали, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Параметры неметаллических включений, полученные после ЭЭ образцов трубной стали Т-1 и Т-2

Образец	Значения	d_{eq} мкм	L мкм	AR	N_V вкл./мм ³
Т-1	Среднее Диапазон	$1,91 \pm 0,92$ (0,65 ~ 5,37)	-	$1,00 \pm 0,02$ (1,00 ~ 1,22)	$6,02 \cdot 10^4$
Т-2	Среднее Диапазон	$2,98 \pm 2,55$ (0,82 ~ 14,57)	$4,93 \pm 4,53$ (1,20 ~ 81,53)	$5,46 \pm 3,57$ (1,12 ~ 17,58)	$8,36 \cdot 10^4$

Металл образца Т-1 в целом содержит меньшее количество неметаллических включений в единице объема. Средний эквивалентный диаметр неметаллических включений для образца Т-1 также меньше, чем для образца Т-2. Однако образец Т-2 характеризуется относительно высокими значениями соотношения сторон НВ, т.е. вытянутой конфигурацией неметаллических включений. Таким образом, для коррозионной стойкости промышленных труб, изготовленных из низкоуглеродистых сталей, в эксплуатационных условиях отечественных нефтепромыслов, определяющую роль не всегда играет средний размер и количество неметаллических включений, следует учитывать и их конфигурацию. Отмечено, что исследуемый образец Т-1, отобранный от трубы эксплуатирующейся до выхода из строя в течение всего 3-х лет, характеризуется значительным количеством (~70-75%) включений на основе Al_2O_3 и MgO (алюмомагниева шпинель), которые практически отсутствуют в образце Т-2 (период эксплуатации более 10 лет), что может являться причиной низкой коррозионной стойкости первой трубы по сравнению со второй. Различное содержание алюмомагниева шпинели можно объяснить существенно более высоким содержанием алюминия в образце Т-1 ($Al = 0,025\%$) по сравнению с образцом Т-2 ($Al = 0,008\%$). На сталеплавильном переделе для рассматриваемого класса сталей должно обеспечиваться минимальное содержание включений на основе Al_2O_3 и MgO. Для этого необходимо использовать концепцию легирования данного сортамента продукции минимальным технологически возможным количеством алюминия.

Таким образом, на основе анализа результатов объемного (3D) исследования рассмотренных образцов трубной стали на основе метода электролитической экстракции установлена принципиальная возможность использования этого метода для оценки качества трубного проката с повышенной коррозионной стойкостью в части содержания и распределения типичных неметаллических включений.

3.2 Исследование начального коррозионного разрушения металлической матрицы вокруг различных неметаллических включений в трубных сталях

Химический состав образцов промышленного низколегированного рулонного проката производства ПАО «Северсталь» для исследования неметаллических включений представлен в таблице 2.2. Образцы низкоуглеродистой стали имели примерно одинаковое содержание легирующих (хрома, никеля и меди) и микролегирующих (титана, ниобия и ванадия) элементов. Микроструктура по всему сечению исследуемых образцов проката схожая – мелкозернистая феррито-перлитная (рисунок 3.8). Отмечено, что зерна феррита, как основной структуры, этих сталей имеют равноосную форму и гладкие границы. Помимо вторичной фазы перлита наблюдаются области, содержащие цементит.

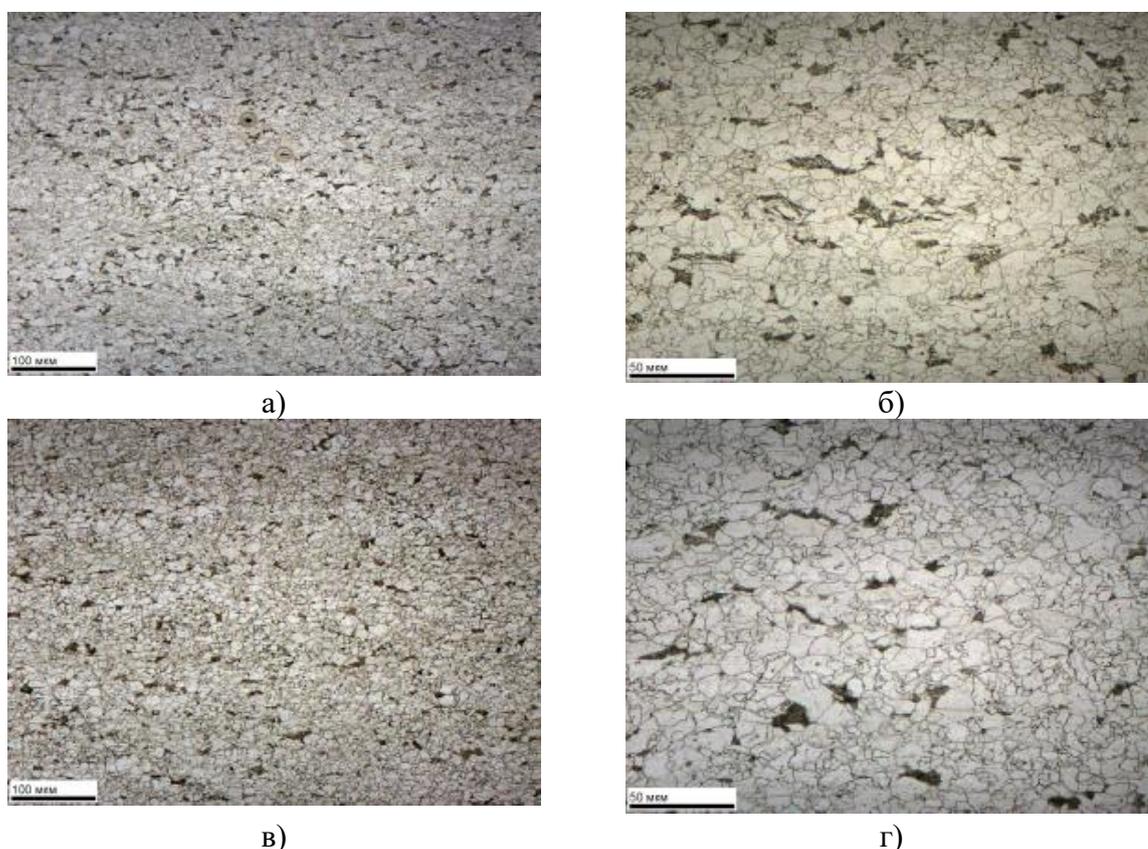


Рисунок 3.8 – Микроструктура исследуемого промышленного проката: а) образец П-1, $\times 200$; образец П-1, $\times 500$; в) образец П-2, $\times 200$; г) образец П-2, $\times 500$

Сравнительный анализ исследуемых сталей показал, что при сходном химическом составе сталей и схожих механических свойствах, коррозионная стойкость образцов отличается. Общее количество обнаруженных коррозионно-активных неметаллических включений в образце проката П-1 выше, чем у образца проката П-2, что, вероятнее всего, повлияло на различную скорость коррозии стали в исследуемых средах (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Сравнительная коррозионная стойкость исследуемых образцов промышленного проката

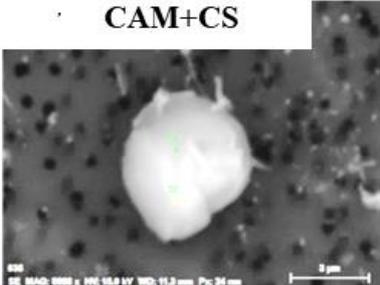
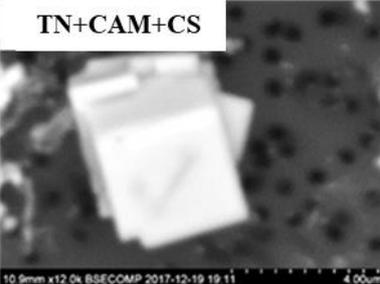
Образец	Количество НВ, вкл/мм ²	Ток коррозии I _{ср} , мА/см ²	ВР Испытательная среда по NACE TM 0284 тип А			Общая коррозия в H ₂ S- содержащей среде по NACE TM 0177 тип А
			CLR, %	CTR, %	CSR, %	Скорость коррозии, мм/год
П-1	8,5	5,66	3,0	0,8	0,2	1,01
П-2	3,5	5,45	4,2	1,1	0,1	0,88

Анализ показывает, что процесс охлаждения смотанного рулона при более низкой температуре может негативно влиять на релаксацию напряжений в матрице вокруг КАНВ, увеличивая коррозионную активность, как это отмечено в образце П-1. Снижение числа КАНВ, выявленных с использованием реактива Обергоффера, приводит к уменьшению плотности тока насыщения. При этом, отметим, что результаты исследования количественной плотности КАНВ не дают однозначного ответа о причинах различия в коррозионной стойкости двух сталей. Метод дает количественную оценку содержания включений, которые при взаимодействии с данным реагентом определяются как КАНВ.

Для детального рассмотрения вопроса влияния неметаллических включений на коррозионную стойкость был использован метод электролитической экстракции. Все неметаллические включения, обнаруженные на поликарбонатном фильтре после электролитической экстракции образцов П-1 и П-2 исследуемых промышленных прокатов, были разделены на следующие четыре типа:

- включения сульфида кальция CaS и оксидные включения переменного состава, полностью покрытые слоем CaS (концентрация CaS во внешнем слое включения составило 97 – 100 %);
- включения CaO-Al₂O₃-MgO, которые частично покрыты слоем сульфида кальция CaS;
- оксидные включения, на поверхности которых обнаружены фазы сульфида кальция CaS и нитрида титана TiN,
- оксидные включения, полностью покрытые сульфидом кальция CaS и нитридом титана (концентрация нитрида титана TiN во внешнем слое включения составила 78 – 100 %). Некоторые оксидные включения содержали в том числе до 7 % оксида кремния SiO₂.

Таблица 3.7 – Типичные неметаллические включения, наблюдаемые на поликарбонатных фильтрах после ЭЭ

Тип и вид НВ* на поликарбонатном фильтре	Композиция (масс.%)	Размер (мкм)
<p>CAM+CS</p> 	<p>CaO—9–69%, Al₂O₃—2–54%, MgO—0–22%, SiO₂—0–7%, CaS—9–62%.</p>	0,9–21,3
<p>CS</p> 	<p>CaS—97–100%, Al₂O₃—0–2%, MgO—0–1%, CaO—0–2%.</p>	2,5–8,7
<p>CAM+CS+TN</p> 	<p>CaO—4–45%, Al₂O₃—4–45%, MgO—0–19%, SiO₂—1–5%, CaS—0–50%, TiN—1–53%.</p>	1,1–5,5
<p>TN+CAM+CS</p> 	<p>TiN—78–100%, Al₂O₃—0–5%, MgO—0–5%, CaO—0–5%, CaS—0–13%.</p>	0,7–4,3

*: A - Al₂O₃; M – MgO; Si - SiO₂; C – CaO; CS – CaS; TN – TiN

На рисунке 3.9а,б,в представлено размерное распределение включений типа CAM+CS, CAM+CS+TN и TN на исследуемых образцов стали. Следует отметить, что при меньшем содержании включений типа CAM+CS и CAM+CS+TN в образце П-2 по сравнению с образцом П-1, общее количество всех типов НВ, обнаруженных в стали П-1, меньше общего количества включений в стали П-2. При меньшем общем количестве включений в образце П-1 эти включения имеют достаточно крупные размеры (рисунок 3.9г). Включения типа TN малого размера в образце П-2 значительно больше, чем в образце

П-1 (рисунок 3.9в), что связано с более высоким содержанием N в стали П-2 (0,007%) по сравнению со сталью П-1 (0,005%).

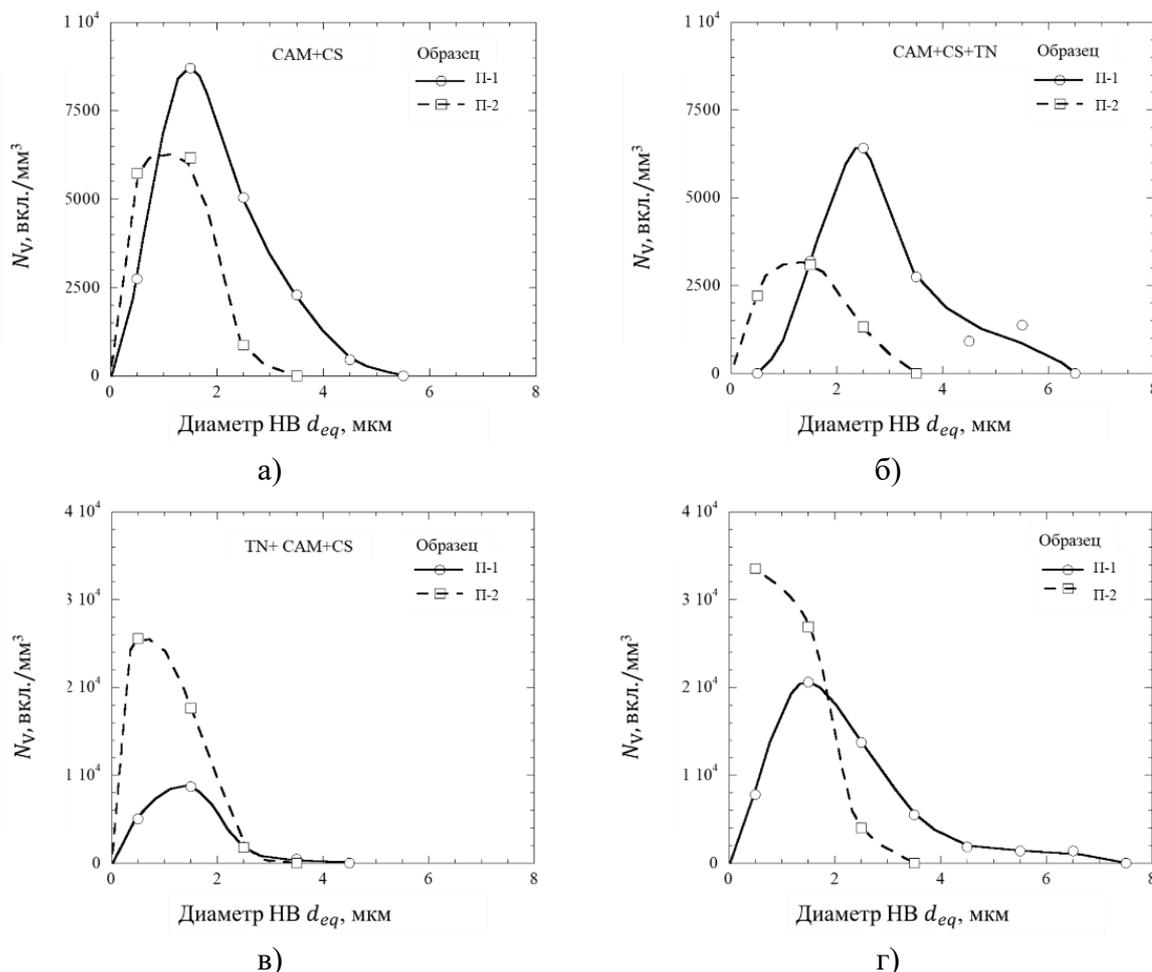


Рисунок 3.9 – Размерное распределение включений: а – Тип CAM+CS, б - Тип CAM+CS+TN; в – Тип TN+CAM+CaS; г – включения всех типов в образцах П-1 и П-2

Расчетное количество наблюдаемых включений на единицу объема и частота появления различных видов НВ, наблюдаемых на поликарбонатном фильтре после электролитической экстракции для обоих образцов, приведены на рисунке 3.10а,б. Общее количество включений в образце П-2 на 23% больше, чем в образце П-1. Однако образец П-1 содержит значительно большее количество включений, содержащих сульфид кальция CaS (3,5% CS, 37,0% CAM+CS и 28,5% CAM+CS+TN), по сравнению с образцом П-2 (20% CAM+CS и 10% CAM+CS+TN). При этом образец П-2 не содержит чистых включений сульфида кальция CaS (CS).

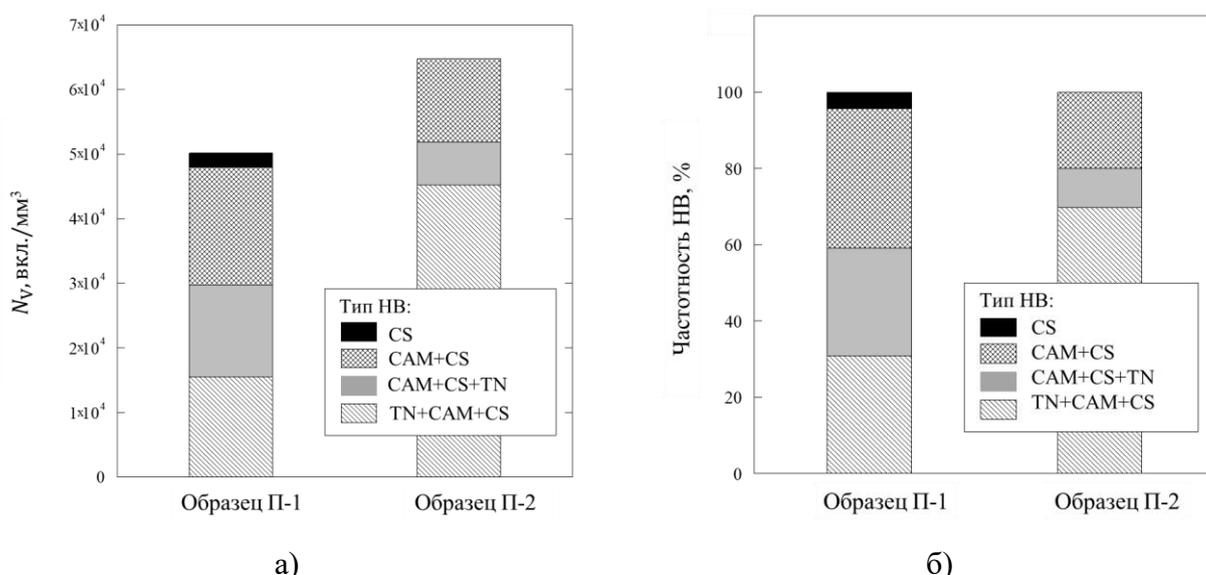


Рисунок 3.10 – Количество включений в единице объема (а) и частота появления (б) различных типов неметаллических включений, наблюдаемых на пленочных фильтрах после электролитической экстракции сталей П-1 и П-2

Механизмы воздействия неметаллических включений на локальную коррозию в основном связаны с процессом локального растворения металла, так и с активирующим воздействием на коррозию, вызванное продуктами растворения неметаллических включений [117]. Различные компоненты неметаллических включений, образовавшиеся при обработке стали алюминием, кальцием и редкоземельными металлами, могут разрушаться в присутствии водной агрессивной среды.

Способ исследования локального коррозионного разрушения металлической матрицы вокруг НВ

В целом коррозионный процесс является суммарным результатом влияния различных химических и физических параметров включений и металлической матрицы друг на друга. Для снижения влияния химических реакций включений с раствором на коррозионный процесс использовали также метод мягкого кратковременного химического травления в безводном 10% растворе электролита АА на основе метанола без применения электрического тока в течение 30 мин. После проведения химической экстракции (ХЭ) с помощью специального программного обеспечения для анализа изображений были измерены площади включений (A_{incl}), глубоких коррозионных кратеров (A_{cr}) и широких коррозионных выемок (A_{pit}), образующихся вокруг выявленных включений на поверхности исследуемого образца (рисунок 3.11).

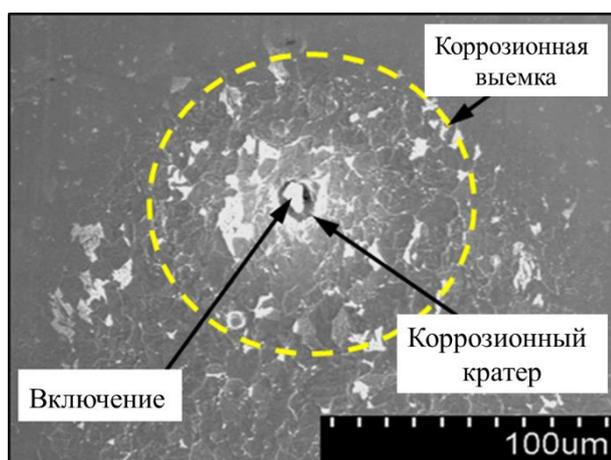


Рисунок 3.11 – Общий вид поверхности образца после ХЭ

Для количественной оценки степени влияния НВ на коррозионное разрушение стальной матрицы использовали условные диаметры коррозионного кратера ($D_{кр}$) и коррозионной выемки (D_{pit}), а также относительный коэффициент растворения металлической матрицы (KD) вокруг различных включений, определяемые из следующих соотношений [118]:

$$D_{cr} = \sqrt{(4 \cdot A_{cr} / \pi)} \quad (3.2)$$

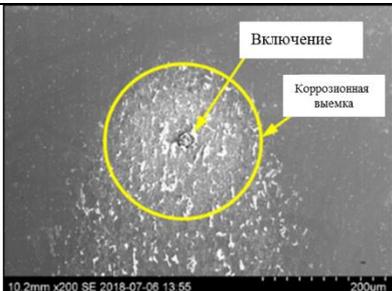
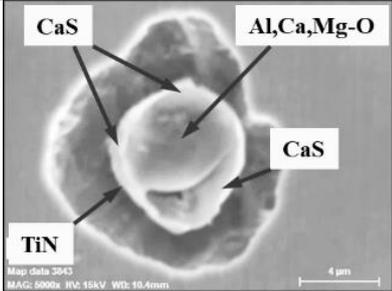
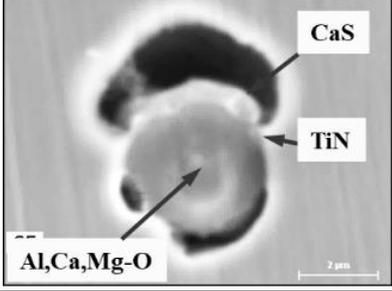
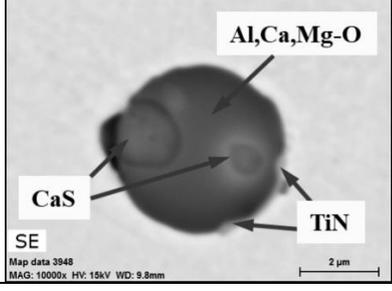
$$D_{pit} = \sqrt{(4 \cdot A_{pit} / \pi)} \quad (3.3)$$

$$KD_{cr} = A_{cr} / A_{incl} \quad (3.4)$$

$$KD_{pit} = A_{pit} / A_{incl} \quad (3.5)$$

После 30-минутной химической экстракции с использованием 10% электролита АА на поверхности стальных образцов промышленного проката П-1 и П-2 были обнаружены включения и разного рода коррозионные повреждения вокруг них (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Основные типы коррозионных растворов металлической матрицы вокруг различных типов неметаллических включений после ХЭ

Тип НВ	Вид включения на поверхности образца	Размер включения, мкм	Диаметр коррозионного кратера KD_{cr} , мкм	Диаметр коррозионной выемки KD_{pit} , мкм	Образец
Тип I		0.9–21.3	1.8~12.1	19~258	П-1
Тип II		2.5–8.7	2.0~4.9	-	П-1, П-2
Тип III		1.1–5.5	1.3~1.9	-	П-1, П-2
Тип IV		0.7–4.3	1.0~1.2	-	П-1, П-2

Все включения в зависимости от коррозионного растворения металлической матрицы были отнесены к четырем типам:

1) включения типа I характеризуются образованием глубокого коррозионного кратера сравнительно небольшого размера относительно величины включения ($KD_{cr}=1,8\sim 12,1$), с одновременным растворением поверхности металлической матрицы вокруг этих включений несколько большей площади, с образованием окружающего кратера неглубокой коррозионной выемки ($KD_{pit} = 19 \sim 258$);

2) включения типа II характеризуются наличием глубоких кратеров ($KD_{cr} = 2.0 \sim 4,9$), без образования коррозионной выемки вокруг указанного кратера;

3) включения типа III включают неметаллические включения, содержащие частичные коррозионные кратеры в металлической матрице ($KD_{cr} = 1,3 \sim 1,9$). Кроме того, коррозионные кратеры наиболее выражены вокруг некоторых специфических фаз комплексных включений;

4) включения типа IV не имеют коррозионных кратеров и ямок ($KD_{cr} = 1,0 \sim 1,2$). Данные включения не проявляют склонности к растворению металлической матрицы вокруг.

Из таблицы 3.12 видно, что кратеры и ямки образуются вокруг включений различных фаз и составов включений. Причем растворение металлической матрицы после мягкого травления, намного больше, чем микротрещины (если они присутствуют вокруг каких-то включений до травления). В этом случае можно предположить, что кратеры и ямки образуются за счет растворения ослабленных зон металлической матрицы вокруг включения.

Причиной ослабления зон металлической матрицы могут быть химические неоднородности стали вокруг НВ и различия физических параметров между матрицей и включением. В связи с этим была проведена предварительная оценка химического состава (зоны обеднения легирующими компонентами) стальной матрицы вокруг различных НВ с помощью сканирования ЭДС. Исследования проводились на полированных металлических поверхностях образцов проката П-1 и П-2. Содержание основных легирующих элементов в матрице стали вокруг НВ практически постоянно. Основные легирующие компоненты стали, такие как хром, медь и микролегирующие элементы титан и ниобий, находятся в пределах их содержания в стали (рисунок 3.12).

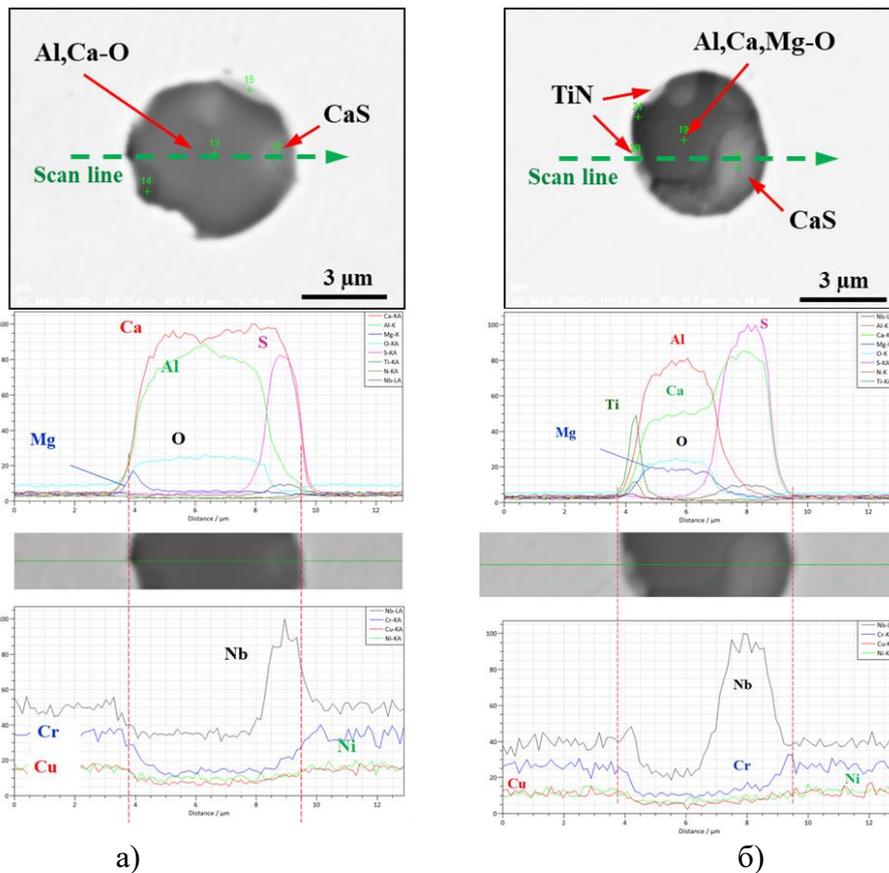


Рисунок 3.12 – Распределение основных легирующих компонентов, присутствующих во включениях и в стальной матрице, вокруг типичных НВ

Наличие кратеров и ямок после процесса ХЭ является следствием растворения ослабленных зон металлической матрицы. Основные количественные параметры начального коррозионного растворения металлической матрицы, а именно эквивалентные размеры кратеров (D_{cr}) и ямок (D_{pit}) и коэффициенты коррозионного растворения металлической матрицы для кратеров (KD_{cr}) и ямок (KD_{pit}), образовавшихся вокруг различных неметаллических включений в образцах П-1 и П-2 представлены на рисунке 3.13.

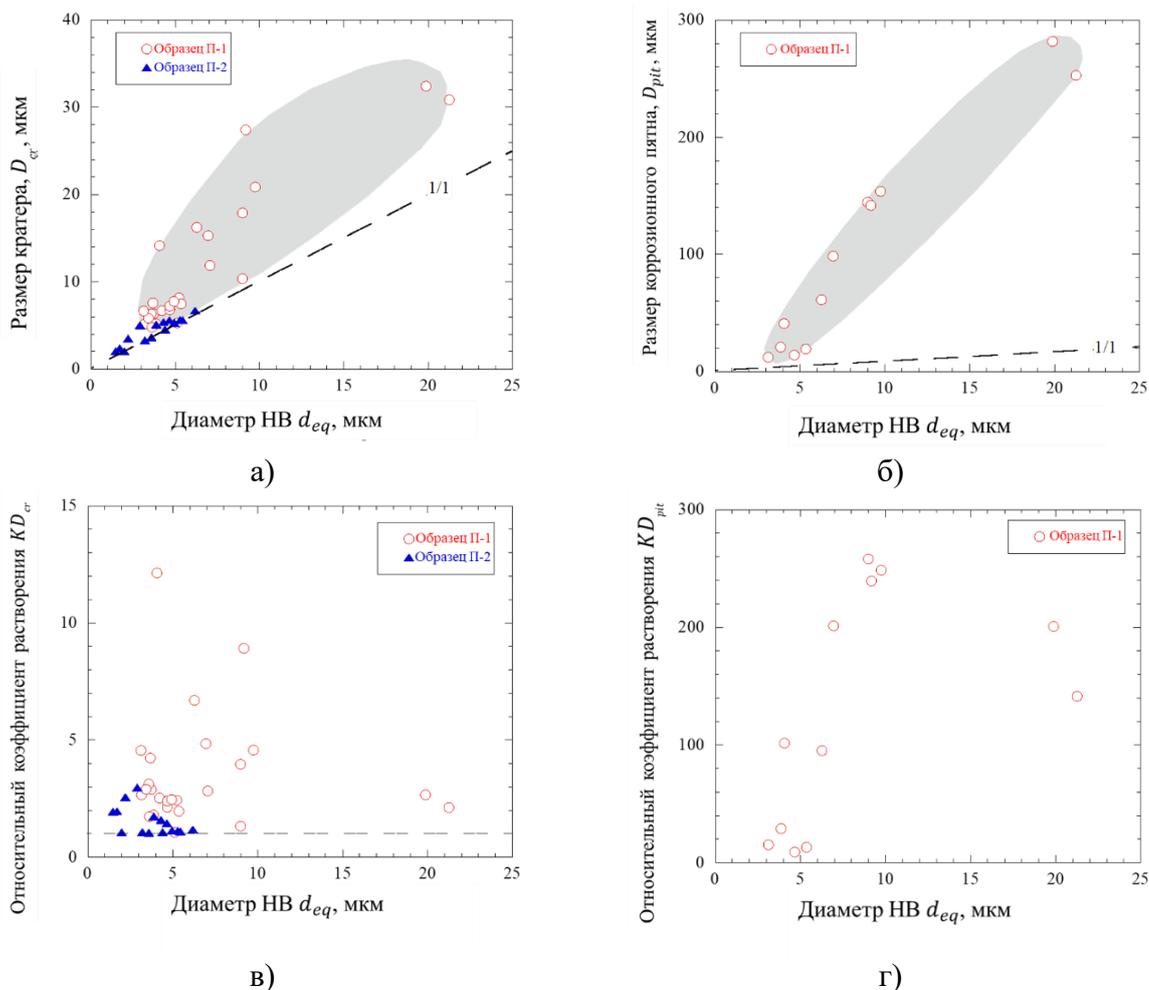


Рисунок 3.13 – Эквивалентный диаметр кратеров (d_{cr}) и коррозионных пятен (D_{pit}), а также коэффициенты коррозионного растворения металлической матрицы для кратеров (KD_{cr}) и коррозионных пятен (KD_{pit}), расположенных вокруг различных неметаллических включений для рассматриваемой выборки исследованных образцов П-1 и П-2

Таблица 3.9 – Основные параметры коррозионного растворения металлической матрицы вокруг неметаллических включений, наблюдаемых в образцах П-1 и П-2 после химической экстракции

Образец	Тип НВ	d_{eq} (мкм)	D_{cr} (мкм)	KD_{cr}	D_{pit} (мкм)	KD_{pit}
П-1	I	8.6 ± 6.0 (3.1 ~ 21.3)	16.8 ± 9.5 (5.2 ~ 32.4)	4.7 ± 3.2 (1.8 ~ 12.1)	103.5 ± 93.3 (12.1 ~ 281.8)	129.3 ± 98.4 (19.1 ~ 258.1)
	II	4.4 ± 1.2 (3.2 ~ 7.1)	7.3 ± 1.9 (5.2 ~ 11.9)	2.8 ± 0.6 (2.1 ~ 4.2)	-	-
	III	6.3 ± 3.8 (3.6 ~ 9.0)	7.6 ± 4.0 (4.8 ~ 10.4)	1.5 ± 0.3 (1.3 ~ 1.7)	-	-
	IV	5.1	5.3	1.1	-	-
П-2	I	-	-	-	-	-
	II	2.3 ± 0.6 (1.7 ~ 2.9)	3.7 ± 1.3 (2.4 ~ 5.0)	2.5 ± 0.5 (2.0 ~ 3.0)	-	-
	III	3.6 ± 1.4 (1.5 ~ 4.7)	4.5 ± 1.7 (2.1 ~ 5.6)	1.7 ± 0.2 (1.5 ~ 1.9)	-	-
	IV	4.1 ± 1.3 (2.0 ~ 5.5)	4.3 ± 1.4 (2.1 ~ 5.6)	1.1 ± 0.1 (1.0 ~ 1.2)	-	-

(...~...) – параметр изменяется от min до max

Полученные результаты показывают, что образцы низколегированного проката П-1 содержат значительное количество НВ, диаметр кратера для которых намного превышает размер самого включения ($KD_{cr} = 2\sim 12$). В то же время включения в образце П-2 характеризуются только кратерами относительно небольшого диаметра ($KD_{cr} = 1\sim 3$). Некоторым включениям в образце П-1 соответствуют выемки существенно большего размера ($D_{pit} = 12\sim 282$ мкм), которые имеют значения $KD_{pit} = 19\sim 258$. При этом в образце П-2 не наблюдалось включений с наличием коррозионных выемок. Установлено, что эквивалентный диаметр кратеров (D_{cr}) и коррозионных выемок (D_{pit}) в образце П-2 значительно возрастает с увеличением размера включения (d_{eq}).

Процесс инициирования местной коррозии стали, вызванной включениями, имеет множество причин, включая преимущественное растворение самой металлической матрицы, неметаллического включения или растворение того и другого. Включение CaS имеет более высокий коэффициент теплового расширения, чем стальная матрица. Это, в свою очередь, может привести к образованию микропустот на границе раздела включение/матрица, поскольку при этом она сжимается сильнее, чем ферритная фаза при охлаждении [99, 119]. Однако как установлено, всего менее 5 % наблюдаемых включений содержат пустоты (< 0,3 мкм) перед химической экстракцией. Поэтому этот фактор не является основной причиной формирования крупных коррозионных кратеров вокруг включений. Включения $MgO-Al_2O_3$ и алюминаты кальция имеют более высокий модуль Юнга и более низкие коэффициенты теплового расширения по сравнению со стальной матрицей. Это способствует созданию концентрации напряжений [120, 121]. Основные физические свойства (тепловое расширение коэффициент, модуль Юнга, коэффициент Пуассона) некоторых различных соединений и стальной матрицы, а также остаточные радиальные напряжения (σ_r) на границе раздела включение/матрица (рисунок 3.14) показаны в таблице 3.10.

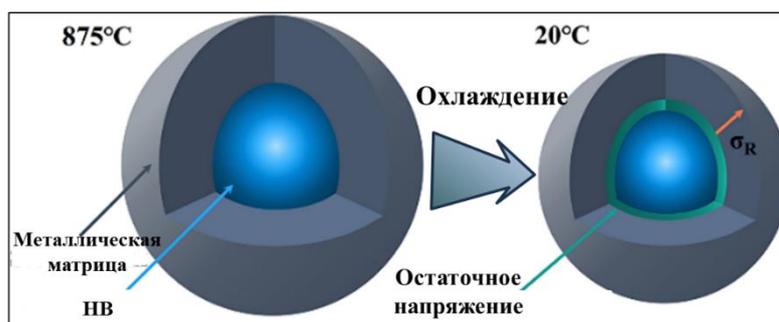


Рисунок 3.14 – Схема возникающий остаточных напряжений на границе включение/матрица [122]

Таблица 3.10 – Физические свойства различных включений (или компонентов сложных включений) и стальной матрицы [99, 123]

Компонент включения	Коэффициент термического расширения, α_i ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Модуль Юнга, E_i	Коэффициент Пуассона, ν_i	Остаточное радиальное напряжение, σ_r (МПа)
CaS	14,7	56,7	0,300	-250,8
Металлическая матрица	12,5	206	0,290	-
3CaO·Al ₂ O ₃	10,0	115	0,234	285,0
TiN	9,4	323	0,192	353,4
Al ₂ O ₃ ·MgO	8,4	271	0,260	467,4
Al ₂ O ₃	8,0	402	0,250	513,0
12CaO·7Al ₂ O ₃	7,8	115	0,234	684,0
CaO·Al ₂ O ₃	6,5	115	0,234	535,8
CaO·2Al ₂ O ₃	5,0	115	0,234	855,0

Коэффициент линейного расширения CaS ($14,7 \times 10^{-6}$) значительно больше, чем у стальной матрицы, поэтому расчетное значение σ_r для CaS отрицательно. Если растягивающее напряжение достигает определенного критического значения, это может способствовать некоторому расслоению и образованию микрополости (или поры) между включением и окружающей стальной матрицей. В связи с этим поверхность стальной матрицы, прилегающий к поверхности включения, будет более слабой из-за увеличения расстояния между атомами в стальной матрице. В результате стальная матрица может легче и быстрее растворяться вокруг включений CaS (или вокруг фаз CaS, присутствующих в сложных включениях) во время химических и электролитических процессов [118].

Результаты, полученные после химической экстракции поверхности образцов проката, подтвердили, что присутствующие оксиды CaO-Al₂O₃-MgO и включения TiN не вызывают первоначальной коррозии стальной матрицы вокруг этих включений. Эти включения и их компоненты имеют значения коэффициента термического расширения в диапазоне от 5,0 до $10,0 \times 10^{-6}$, что ниже по сравнению со стальной матрицей ($12,5 \times 10^{-6}$). При этом расчетные значения σ_r для оксидов и включений TiN положительны. Следовательно, эти включения будут сжиматься при охлаждении медленнее, чем стальная матрица. Этот процесс создает некоторое сопротивление включению сжимающим напряжением, создаваемым в стальном слое, контактирующем с поверхностью включения. В результате растворение стальной матрицы вокруг этого включения будет затруднено из-за уплотнения

атомов металла в окружающем слое стальной матрицы. В связи с этим такое включение не будет способствовать инициированию коррозии окружающей области стальной матрицы. Представленные данные расчета величины мозаичных напряжений подтвердили, что имеющиеся оксиды $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и включения TiN не вызывают первичной коррозии стальной матрицы вокруг этих включений [118].

Таким образом, размеры кратеров вокруг коррозионно-активных включений (D_{cr}) значительно возрастают с увеличением размера включений (d_{eq}) (рисунок 3.15а). Рассчитанные мозаичные (остаточные) напряжения в стальной матрице (σ_r), создаваемые включениями $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, TiN и CaS представлены на рисунках 3.5а-г.

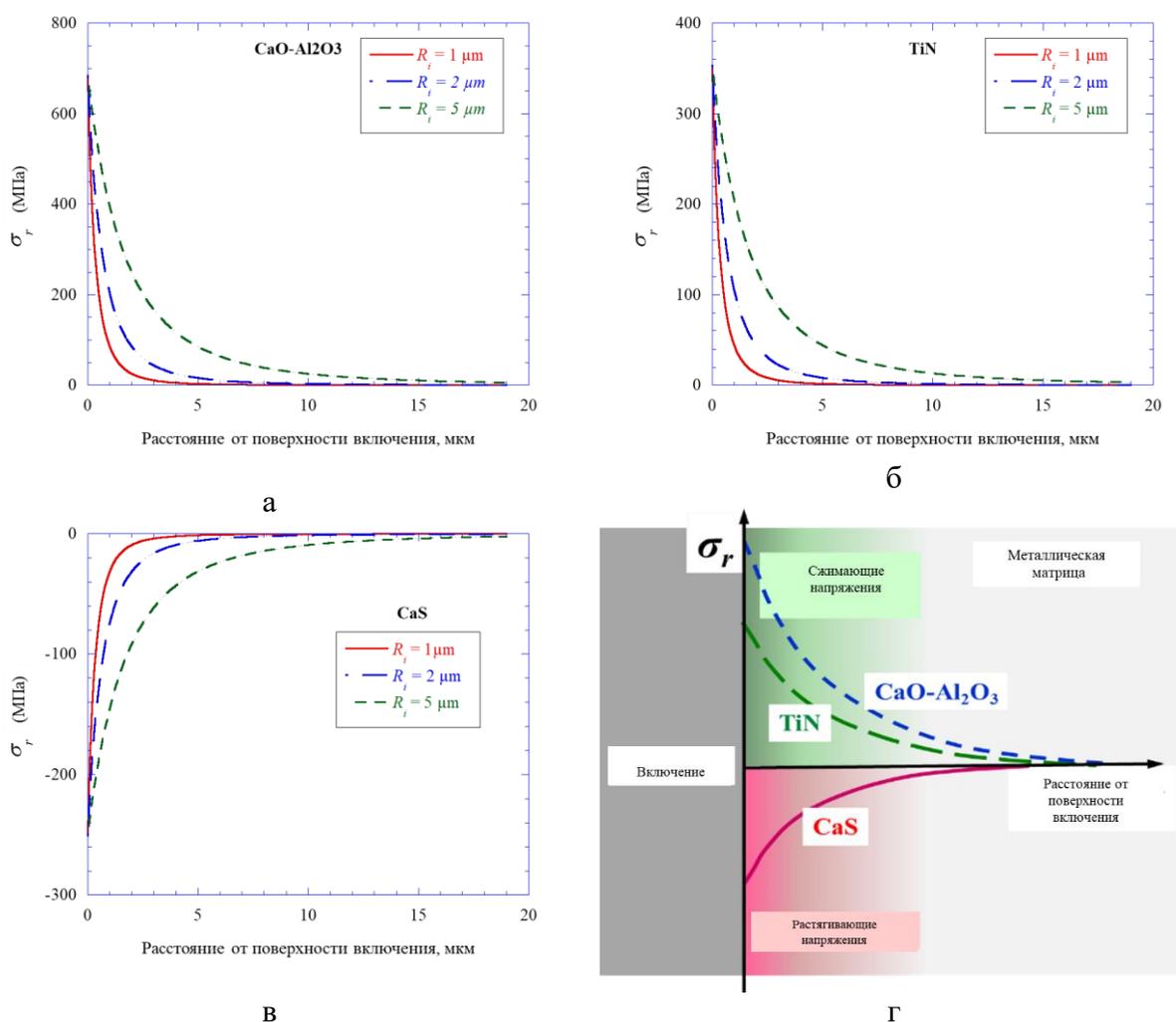


Рисунок 3.15 – Расчетные мозаичные (радиальные) напряжения: а – вокруг включений $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, б – включений TiN , в – включений CaS разного размера, г – схема возникающих сжимающих и растягивающих напряжений вокруг различных НВ в окружающем слое стальной матрицы

Видно, что мозаичные напряжения на включении/стальной матрице зависят не только от морфологии и состава включений и их физических свойств (коэффициент

линейного термического расширения, модуль упругости, коэффициент Пуассона), но и от размера включения. С ростом размера включений расчетное остаточное напряжение, действующее на границе включение/стальная матрица, увеличивается [118]. На рисунке 3.15г схематически показаны растягивающие напряжения в слое стали, возникающие вокруг включений CaS, что способствует более легкой начальной коррозии стали вокруг этих включений. С другой стороны, сжимающие напряжения в слое стали вокруг включений CaO-Al₂O₃ и TiN не способствуют начальной коррозии стали, окружающей эти включения.

3.3 Выводы по главе

По результатам исследования сравнительной коррозионной стойкости трубных сталей определена возможность применения современных методов экспериментального исследования объемного состояния неметаллических включений в образцах трубного проката. 3D-исследованием после электролитической экстракции определены основные характеристики неметаллических включений образцов трубной стали, такие как морфология, состав, размер и количество НВ.

Установлено, что для повышений коррозионной стойкости необходимо обеспечивать минимальное содержание включений в стали на основе Al₂O₃ и MgO. Для этого необходимо использовать концепцию легирования данного сортамента продукции минимальным технологически возможным количеством алюминия.

Анализ результатов исследования начального коррозионного разрушения показал, что интенсивность первоначального коррозионного растворения металлической матрицы вокруг различных неметаллических включений в типичных низкоуглеродистых трубных сталях определяется их составом. Установлено, что для исследованных образцов низколегированного проката включения типа TN+CAM+CS и оксидные фазы (CaO-Al₂O₃-MgO) в сложных включениях типа CAM+CS и CAM+CS+TN, не содержат кратеров металлической матрицы. При этом включения CaS (CS) и фазы CaS в комплексных включениях типа CAM+CS и CAM+CS+TN могут инициировать коррозионное растворение металлической матрицы вокруг них. При этом площадь кратера вокруг подобных включений увеличивается с повышением содержания CaS в них.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Современная технология выплавки и ковшевой обработки низколегированной стали широко использует присадки в жидкий металл Al и Ca для раскисления, десульфурации и решения проблем разливки стали. Длительное пребывание раскисленного металла в контакте со шлаком и периклазовой футеровкой ковша в условиях высоких температур, продувки расплава аргоном и вакуумирования создает благоприятные условия для образования алюмомагниево-шпинели [124, 125].

Это обуславливает необходимость изучения влияния процесса раскисления расплава алюминием на формирование неметаллических включений в низколегированной стали, выплавляемой в печи в т.ч. с периклазовой футеровкой, а также анализа допустимого уровня концентрации алюминия и серы на состав неметаллических включений в трубной стали рассматриваемого сортамента, выплавляемой в промышленных условиях.

Основной задачей обработки кальцием жидкой стали, предварительно раскисленной алюминием, является «модификация» вредных неметаллических включений в стали путем перевода твердых глиноземных включений в жидкие. Затем эти включения могут частично выделиться в шлак при внепечной обработке стали аргоном в сталеразливочном ковше.

В данной главе приводится анализ технологических параметров выплавки трубной стали, в том числе исследование влияния раскисления на состав НВ, а также определение наиболее эффективной композиции легирования и микролегирования разрабатываемой стали с повышенной коррозионной стойкостью.

4.1 Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали

Известно, что неметаллические включения алюмомагниево-шпинели интенсивно формируются в металле, если расплав содержит алюминий в количестве, определяющем раскисленность металла [126]. Можно предположить, что условия для формирования неметаллических включений алюмомагниево-шпинели и сульфидов при обработке стали в ковше с периклазовой футеровкой будут менее благоприятны с уменьшением концентрации алюминия и серы в металле.

При внепечной обработке низколегированных сталей в промышленных условиях основным раскислителем, определяющим величину активности кислорода в расплаве, как

правило, является алюминий. Его концентрация по ходу рафинирования изменяется, поэтому важно оценить влияние режима раскисления стали алюминием на состав образующихся неметаллических включений.

Снижение концентрации алюминия в расплаве было проанализировано на промышленных выплавках низколегированной трубной стали в промышленных условиях ПАО «Северсталь». С этой целью исследовали изменение содержания алюминия и серы в металле при выплавке и внепечной обработке промышленных плавов П-1-П6 (таблица 2.3 и 2.4).

В таблице 4.1 приведено количество алюминия, введенного для раскисления металла после окислительной продувки, а также содержания алюминия и серы в стали по ходу ее обработки.

Таблица 4.1 – Содержание алюминия в образцах П-1-П-6 по ходу выплавки и обработки

Номер плавки	Содержание углерода, % масс. после окислительной продувки в КК	Дано алюминия при сливе металла из конвертора, кг	Содержание Al, % масс				Содержание серы, % масс. после обработки на УВС
			В начале обработки и на УПК	После первой обработки и на УПК	После второй обработки и на УПК	После обработки и на УВС	
П-1	0,033	700	0,023	0,047	0,030	0,032	0,0018
П-2	0,034	700	0,022	0,04	0,027	0,018	0,0014
П-3	0,024	750	0,095	0,066	-	0,033	0,0014
П-4	0,035	650	0,030	0,024	-	0,013	0,0015
П-5	0,034	750	0,059	0,043	-	0,031	0,0012
П-6	0,036	600	0,010	0,019	-	0,019	0,0015

Следует отметить различное количество алюминия, введенного в металл на рассмотренных плавках (600 – 750 кг) в ходе выпуска полупродукта из конвертора при близких концентрациях углерода в металле конце окислительной продувки. При внесении 750 кг алюминия на плавке П-3 расплав в начале обработки на УПК содержал 0,095 % Al, после обработки на УПК 0,066 % Al, при вводе 650 кг алюминия на плавке П-4 - соответственно 0,003 % Al и 0,024 % Al, а при внесении 600 кг на плавке П-6 соответственно 0,010 % Al и 0,019 % Al. Расчеты показывают, что в основное время ковшевой обработки стали (УПК, УВС) раскисленность металла на плавках определяется алюминием, ввод ферротитана и кальция производится при обработке на УВС незадолго до окончания рафинирования.

Металл плавки П-4, характеризующейся минимальной концентрацией алюминия при ковшевой обработке и в готовом металле, подвергли дополнительным исследованиям. Промышленные образцы проката плавки П-4 были получены на НШПС 2000 по технологии

КП+ЛО. Механические свойства полученных образцов соответствовали классу прочности К50-К56 (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Механические свойства образцов (плавка П-4) после прокатки [127]

Маркировка образца	Предел временного сопротивления разрыву, (МПа)	Предел текучести, (МПа)	Относительное удлинение, (%)	Класс прочности
1	586,3	438,3	27,2	К56
2	527,0	420,4	25,6	К52
3	507,3	412,0	30,1	К50
4	499,5	419,5	26,0	К50

Во всех неметаллических включениях образцов проката плавки П-4 обнаружено присутствие *O, Al, Ca, Si, Cr* и *Mn*. В подавляющем большинстве включений содержится магний, его содержание составляет от 0,4 % до 3 %, редко достигает 5 – 8%. Кремний присутствует во всех включениях в концентрациях от 1 – 2% до 10% и более. Содержание кальция в большинстве включений составляет от 1,0 до 13 %, в редких случаях достигает 18 – 25%. Типичные составы включений представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Состав неметаллических включений в образцах №№1-4 (плавка П-4)

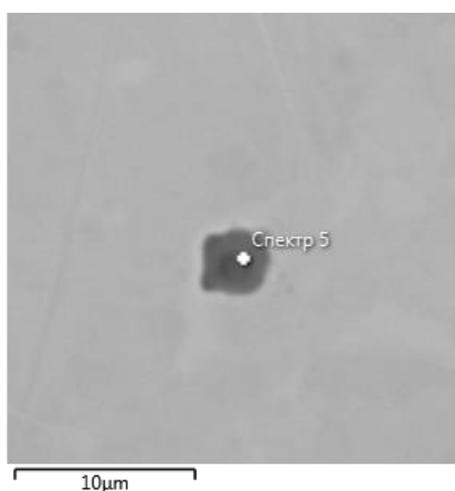
Номер образца	Состав неметаллических включений, % масс.										
	Fe	Mg	Ca	O	S	Si	Mn	Al	Ti	Cr	Cu
1	32,37	8,21	25,19	21,06	9,2	0,52	0,29	2,23	0,7	0,24	-
	63,93	0,56	5,37	19,05	0,32	7,23	0,53	1,32	-	0,98	-0,60
	47,68	-	0,82	29,01	0,59	19,83	0,27	-	-	0,64	0,86
2	49,81	0,47	11,90	24,57	7,23	6,33	0,53	1,39	2,72	0,45	-
	45,49	2,29	1,52	30,12	0,58	10,19	0,31	3,88	4,33	0,69	0,60
	50,78	-	0,18	27,33	-	20,45	0,50	-	-	0,50	0,56
3	54,39	-	16,81	13,84	7,65	1,44	0,46	1,54	2,72	0,71	0,45
	56,68	5,75	4,82	16,32	2,82	1,48	0,55	8,04	0,26	0,61	0,67
	25,93	0,39	24,30	27,11	17,47	2,14	-	0,89	0,41	0,43	-
4	55,18	-	2,89	24,87	0,96	19,73	0,56	3,28	-	0,70	0,73
	78,99	-	3,60	7,98	1,12	4,35	0,99	0,73	0,70	0,73	0,56
	42,09	0,98	12,60	27,02	6,21	3,24	0,41	4,60	1,25	0,54	0,60

При высоком содержании кальция отмечается пониженное содержание кремния и наоборот. При содержании кальция 15 – 25 % концентрация кремния составляет не более 3%, при содержании кальция менее 3 % кремний присутствует в концентрации более 4% и при содержании кальция 0,5 % достигает 15 – 20 %. Появление хрома и марганца отмечено практически во всех включениях независимо от температуры отпуска. Примерно в половине исследованных включений отмечено появление титана в концентрациях от 0,5 до

5,0 %. Результаты исследования показывают, что уровень серы в диапазоне 5-9% соответствует с повышенным содержанием кальция, достигающим 12-25%.

В анализируемых образцах стали обнаружены неметаллические включения, размеры которых варьируются от 3 до 5 мкм. Глобулярную форму преимущественно имеют включения с повышенным содержанием кальция, что можно объяснить появлением на их поверхности легкоплавких алюминатов кальция. Общий вид и состав неметаллического включения образца проката металла плавки П-4 представлены на рисунке 4.1, распределение элементов в этом включении – на рисунке 4.2.

По составу и карте распределения элементов во включении видно, что данное включение трудно отнести к коррозионно-активным вследствие его глубокой модификации за счет присутствия кальция, кремния, титана, в небольших концентрациях хрома и марганца. Низкое содержание алюминия в металле по ходу внепечной обработки (на уровне 0,020 % и менее) сделало процесс раскисления металла комплексным, привело к участию в раскислении кремния, других компонентов расплава. Низкое содержание алюминия в металле ухудшает условия для образования алюмомagneзистой шпинели, введение в расплав кальция приводит к модификации включений и изменению их свойств. Кальций может присутствовать в неметаллическом включении в виде оксида или сульфида, а титан преимущественно в виде нитрида (рисунок 4.1).



Элемент	Fe	O	Ca	Ti	Al	Si	S	Mg	Cr	Mn
% масс	53,83	18,95	8,67	5,15	4,72	3,67	3,19	0,85	0,51	0,46

Рисунок 4.1 – Вид и состав неметаллического включения образца проката плавки П-4

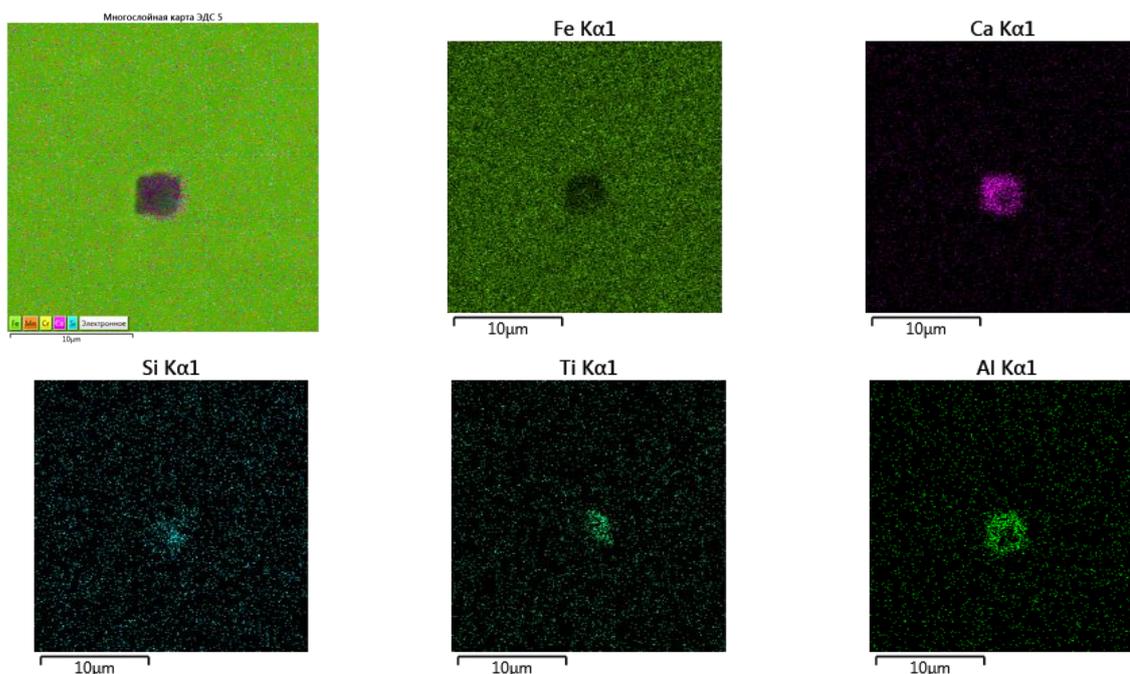


Рисунок 4.2 – Распределение элементов в неметаллическом включении образца проката плавки П-4

Полученные опытные данные согласуются с результатами термодинамического моделирования процессов в системе «металлический расплав – MgO» для стали, раскисленной алюминием [128]. Расчет показал возможность трансформации включений корунда в алюмомагниевою шпинель уже при содержании алюминия 0,015-0,020%. При содержании алюминия менее 0,015% отмечено существенное снижение взаимодействия Al_2O_3 с Mg и низкая интенсивность образования алюмомагниевою шпинели.

Так же авторами работы [128] отмечена необходимость присутствия кальция в стали для модифицирования неметаллических включений и рассчитано его необходимо содержание. Эффективное модифицирование неметаллических включений возможно при концентрациях алюминия близких 0,01% и менее. Увеличение концентрации алюминия до 0,02% и выше приводит к резкому увеличению доли соединения $MgO \cdot Al_2O_3$ в неметаллических включениях.

4.2 Определение эффективной концепции легирования трубной стали с повышенной коррозионной стойкостью

Для обеспечения необходимых механических характеристик разрабатываемого рулонного проката класса прочности K52, а также получения высоких коррозионных свойств были исследованы различные легирующие композиции с низким содержанием углерода и марганца, предусматривающие достаточно большое содержание хрома и меди,

микролегирование никелем и молибденом, а также низкое содержание ниобия и практически полное отсутствие алюминия (см. таблица 2.4). На основе полученных данных был составлен план выплавки экспериментальных легирующих композиций, позволяющий оценить параметры потенциальной коррозионной стойкости проката рассматриваемого сортамента, при использовании технологии КП + УЛО.

Результаты электрохимических коррозионных испытаний экспериментальных плавок Э-1 – Э-8 приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты электрохимических коррозионных испытаний экспериментальных плавок

Номер образца	Потенциодинамические исследования	Потенциостатические исследования
	Ток при обратном ходе при E св.кор, (А/м ²)	Ток насыщения, (мА/см ²)
Э-1	0,12	4,90
Э-2	3,25	5,05
Э-3	2,78	5,75
Э-4	4,45	6,16
Э-5	4,07	5,82
Э-6	1,24	5,49
Э-7	4,06	5,58
Э-8	3,44	5,62

Видно, что наилучшие коррозионные свойства наблюдаются в образце Э-1: наименьшее значение тока при обратном ходе при E св.кор и сравнительно низкое значение тока насыщения при потенциостатической выдержке. Высокая стойкость к электрохимической коррозии отмечена также в образцах Э-2 и Э-6.

Сравнивая химические составы исследуемых плавок отмечено, что в образце Э-1 содержание таких элементов как хром, никель, медь находятся на верхнем уровне интервалов варьирования, а углерод даже выше запланированного, в отличие от кремния и ниобия, содержание которых ниже, чем в остальных плавках и ниже запланированного. Чтобы понять, что из указанных параметров химического состава обеспечило высокие показатели стойкости как к локальной, так и к общей коррозии, был проведен статистический анализ влияния химического состава на коррозионную стойкость. В таблице 4.5 приведены коэффициенты парной корреляции химического состава с характеристиками коррозионной стойкости.

Таблица 4.5 – Коэффициенты парной корреляции содержания химических элементов и показателей коррозионной стойкости для исследуемых сталей

Элемент	i насыщения, мА/см ²	i при обратном ходе, мА/см ²
C	-0,276	-0,299
Si	0,700	0,648
Mn	0,319	0,375
Cr	-0,549	-0,462
Ni	-0,188	-0,161
Cu	-0,053	-0,343
Al	0,744	0,467
Ti	0,458	0,102
V	-0,030	0,123
Nb	0,544	0,780

Плотность тока насыщения, определяемая при испытаниях по потенциостатической методике, имеет значимую положительную корреляцию только с содержанием алюминия. То есть снижение содержания алюминия до минимального технологически допустимого уровня является необходимым условием получения низких значений тока насыщения и, соответственно, высокой коррозионной стойкости. Полученная регрессионная зависимость представлена на рисунке 4.3.

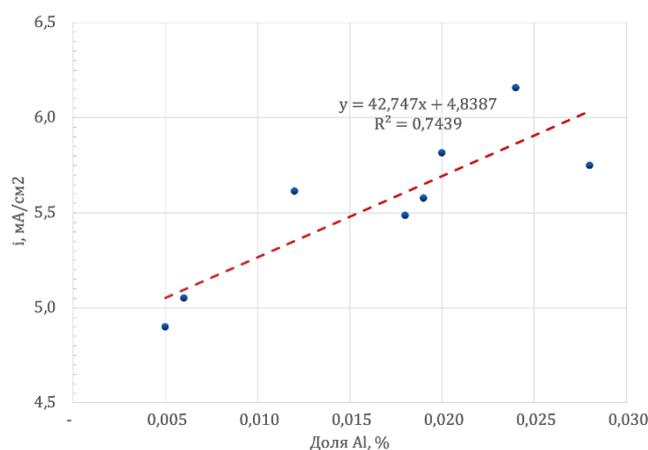


Рисунок 4.3 – Влияние содержания алюминия на плотность тока насыщения (скорость общей коррозии)

Влияние алюминия на коррозионную стойкость можно объяснить тем, что он, как и титан, участвует в образовании высокотемпературных нитридных включений. Повышение их содержания в стали в рассмотренных пределах приводит к более полному связыванию азота при высоких температурах (при нагреве под прокатку и при самой горячей прокатке). В результате образующиеся при замедленном охлаждении проката от температур смотки горячекатаной полосы в рулон, наноразмерные выделения ниобия и ванадия формируются как карбиды, а не карбонитриды, что приводит к более высокому уровню напряжений

вокруг частиц, что и снижает коррозионную стойкость. Также следует отметить, что повышение содержания хрома, меди и никеля сопровождается определенным повышением коррозионной стойкости проката.

Формальные высокие значения корреляции коррозионной стойкости с содержанием ниобия и кремния, вероятно мнимые, так как получены из-за их весьма малого содержания в рассматриваемом массиве сталей. Следует также отметить сравнительно высокие коэффициенты корреляции хрома с обеими характеристиками коррозионной стойкости. Для остальных элементов, в том числе углерода, в рамках данной выборки не выявлено значимого влияния на коррозионную стойкость стали.

Исследование подтверждает, что стали марок Э-1, Э-2 и Э-6, содержащие хром на верхнем пределе исследованного диапазона (около 0,8%), а также минимальные количества алюминия и титана, показывают лучшие результаты в коррозионной стойкости. Результаты анализа углубляют понимание воздействия алюминия на коррозионную стойкость сталей и подчеркивают значимость добавления хрома и меди для достижения лучших результатов.

Испытания на механические свойства экспериментальных образцов Э-1, Э-2 и Э-6 позволили далее выявить наиболее подходящие легирующие композиции для создания коррозионностойких материалов. Технологические режимы получения образцов экспериментального проката на лабораторном прокатном стане ДУО 300 представлены в таблице 2.5. Механические характеристики полученных образцов экспериментального проката приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты механических испытаний образцов Э1, Э2 и Э-6.

Номер плавки - образца	Предел текучести σ_t , МПа	Среднее значение предела текучести σ_t , МПа	Предел временного сопротивления σ_b , МПа	Среднее значение предела временного сопротивления σ_b , МПа	Относит. удлинение δ_4 , %	Среднее относительно удлинение δ_4 , %
Э-1	512,9	512,3	640,8	642,1	22,9	23,7
	511,7		643,4		24,4	
Э-2	492,7	492,9	597,2	597,3	23,7	23,4
	493,1		597,3		23,1	
Э-6	458,0	458,2	551,7	551,6	25,0	26,2
	458,4		551,5		27,4	

Результаты механических испытаний показали, что сравнительно высокие значения временного сопротивления соотносятся с более высоким содержанием углерода в исследуемых образцах сталей (рисунок 4.4).

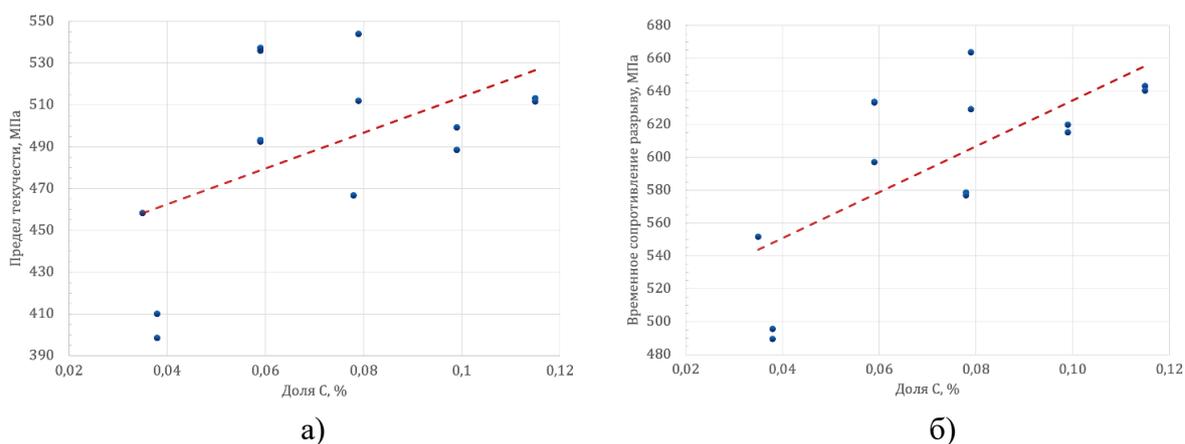


Рисунок 4.4 – Влияние содержания углерода на механические свойства стали: предел текучести (а) и предел временного сопротивления (б)

Управление содержания углерода в стали позволяет достичь идеального сочетания прочностных характеристик и устойчивости к коррозии.

Сравнение микроструктуры образцов после их экспериментальной прокатки по технологии, имитирующей режим стана 2000. Представлена на рисунке 4.5. Результаты измерений величины зерна для легирующих композиций Э-1, Э-2 и Э-6 приведены в таблице 4.7. Структура сталей с высокой коррозионной стойкостью в образцах Э-1, Э-2 и Э-6 феррито-перлитная. Отмечено, что количество перлита уменьшается с понижения содержания углерода при этом содержание перлита закономерно уменьшается со снижением содержания углерода.

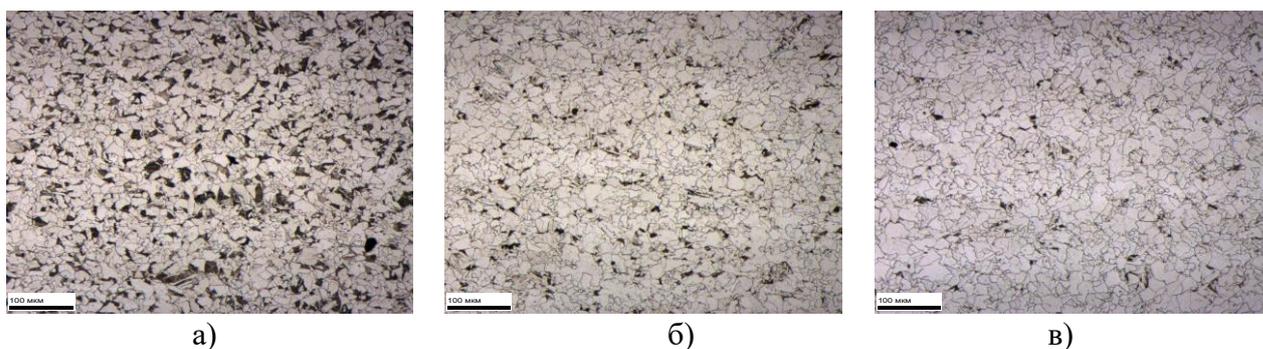


Рисунок 4.5 – Микроструктура образцов проката, полученных для легирующих композиций: а) образец Э-1; б) образец Э-2; в) образец Э-6

Таблица 4.7 – Результаты измерений размера зерна легирующих композиций Э-1, Э-2 и Э-6

Номер образца	D_y , мкм	D_x , мкм	d_x/d_y	d_{cp} , мкм
Э-1	9,3	9,9	1,06	9,6
Э-2	8,6	10,2	1,19	9,4
Э-6	10,1	11,7	1,16	10,9

Для всех указанных плавок получен близкий размер зерна – в среднем около 10 мкм. Феррито-перлитной полосчатости в представленных образцах не выявлено. На рисунке 4.12 показаны наноразмерные частицы карбонитридов.

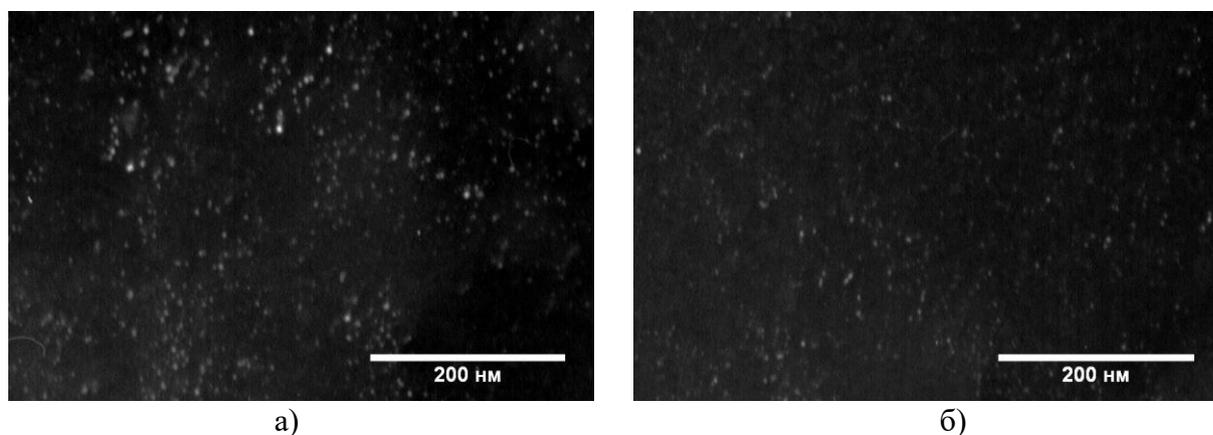


Рисунок 4.6 – Наночастицы карбонитридов микролегирующих элементов: а) в образце плавки Э-1; б) в образце плавки Э-6

В образце плавки Э-1 средняя величина наноразмерных частиц карбонитридов составляет 4-6 нм (Рисунок 4.6а). В образце плавки Э-6 наночастицы карбонитридов оказались значительно меньше по размеру, с максимальным размером около 2 нм, при этом большинство из них имеют размер примерно около 1 нм. Может быть сделан вывод, что наличие мелких частиц уменьшает коррозионную стойкость по сравнению с крупными частицами, характерными для плавки Э-1.

Относительно высокое содержание ниобия в образце Э-6 приводит к образованию многочисленных мелких частиц. Тем не менее, в образце Э-1, уровень ниобия (0,03%) обеспечивает необходимое дисперсионное упрочнение, сохраняя при этом коррозионную стойкость. Изучение состава, свойств и структуры экспериментальных плавок и образцов проката дает возможность понять, как легирующие элементы влияют на способность противостоять коррозии:

- изменение концентрации хрома в стали с 0,4% до 0,7% ведет к повышению её способности сопротивляться коррозии;

- микролегирование стали титаном, а также повышение содержания алюминия более 0,02% приводит к снижению ее коррозионной стойкости из-за связывания азота при температурах нагрева под прокатку и горячей прокатки и последующего (при охлаждении смотанного рулона) формирования не карбонитридных, а карбидных наноразмерных выделений, отрицательно влияющих на коррозионную стойкость;

- увеличение содержания в стали ниобия от 0,03% до 0,05% приводит к снижению коррозионной стойкости из-за формирования избыточного количества наноразмерных выделений карбонитридов (карбидов).

Рекомендуемая целевая структура проката для получения комплекса свойств класса прочности K52 с повышенной коррозионной стойкостью – феррито-перлитная с содержанием феррита не более 95%, размером зерна феррита не более 10 балл.

4.3 Выводы по главе

Низкое содержание алюминия в металле по ходу внепечной обработки (на уровне 0,020% и менее) сделало процесс раскисления металла комплексным, привело к участию в раскислении кремния, других компонентов расплава. Низкое содержание алюминия в металле ухудшает условия для образования алюмомагниевого шпинели, введение в расплав кальция приводит к модификации включений и изменению их свойств. Кальций может присутствовать в неметаллическом включении в виде оксида или сульфида, а титан преимущественно в виде нитрида. Понижение концентрации алюминия и серы в металле по ходу внепечной обработки рассматриваемой стали приводит к формированию неметаллических включений сложного состава, включающих *O*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *S*, а также *Si*, *Mn*, *Cr*, *Ti*. Неметаллические включения в образцах проката плавки с содержанием алюминия <0,015% и серы <0,0015%, являются существенно модифицированными и уже не соответствуют обычным представлениям о КАНВ.

Проведенные исследования показали, как изменение состава стали за счет введения легирующих компонентов, влияет прежде всего на их устойчивость к коррозии. Установлено, что для обеспечения высокой коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали необходимо обеспечить формирование в стали феррито-перлитной структуры с размером зерна феррита не более 10мкм, при условии содержания перлита не более 5 %, а также отсутствие наноразмерных карбидов, полукогерентных с матрицей. Все это достигается путем формирования легирующей композиции на основе хрома (0,4-0,7%), а также микролегирования титаном, ограничения содержания алюминия и ниобия.

Необходимость выполнения приведенных условий позволяет предложить следующую композицию легирования и микролегирования для получения рулонного проката класса прочности K52 с повышенной коррозионной стойкостью: среднее содержание углерода – $C = 0,07\%$; содержание хрома – $Cr = 0,6\%$; содержание алюминия – $Al \leq 0,015\%$; содержание марганца – $Mn = 0,6\%$; содержание кремния – $Si \leq 0,3\%$; содержание ниобия – $Nb = 0,03\%$; содержание никеля – $Ni \leq 0,3\%$; содержание меди $Cu =$

0,3 %; содержание ванадия V = 0,04 %; содержание молибдена Mo = 0,15 %; содержание серы S \leq 0,005%; содержание фосфора P \leq 0,015 % и остаточных элементов – минимальное.

ГЛАВА 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУЛОННОГО ПРОКАТА

При разработке технологии контролируемой прокатки на НШПС 2000 основной задачей является определение температурно-скоростных и деформационных параметров процесса. К основным технологическим факторам контролируемой прокатки относятся температура нагрева заготовки в методической печи перед прокаткой, величина единичных (частных) обжатий на черновой и чистовой стадиях прокатки, скорость ламинарного охлаждения и температура смотки рулона.

Исследование влияния режимов горячей прокатки на микроструктуру и механические свойства могут помочь оптимизировать процесс прокатки, что позволяет улучшить качество конечного продукта. Это может включать увеличение прочности, улучшение равномерности структуры, снижение дефектов поверхности и повышение общей производительности прокатного стана. Благодаря экспериментальным данным можно разработать новые методы обработки и оптимизировать существующие технологии для достижения более высокого качества продукции.

5.1 Анализ термокинетических диаграмм для выбранных композиций микролегирования разрабатываемого проката

С целью определения режимов охлаждения проката был проведен предварительный анализ характера структурообразования для ряда предложенных композиций легирования и микролегирования проката с повышенной коррозионной стойкостью. Для этого были использованы образцы экспериментальных плавок Э-1, Э-2 (таблица 2.4) и Э-9, Э-10 (таблица 2.6).

Режимы проведения дилатометрических испытаний представлены в таблице 2.9. Полученные в результате термокинетические диаграммы были использованы для прогнозирования качественного структурно-фазового состава стали при различных условиях охлаждения. Были определены предварительные режимы термообработки/охлаждения полученного проката, способствующие получению необходимой структуры и механических свойств. Полученные ТКД представлены на рисунках 5.1-5.4.

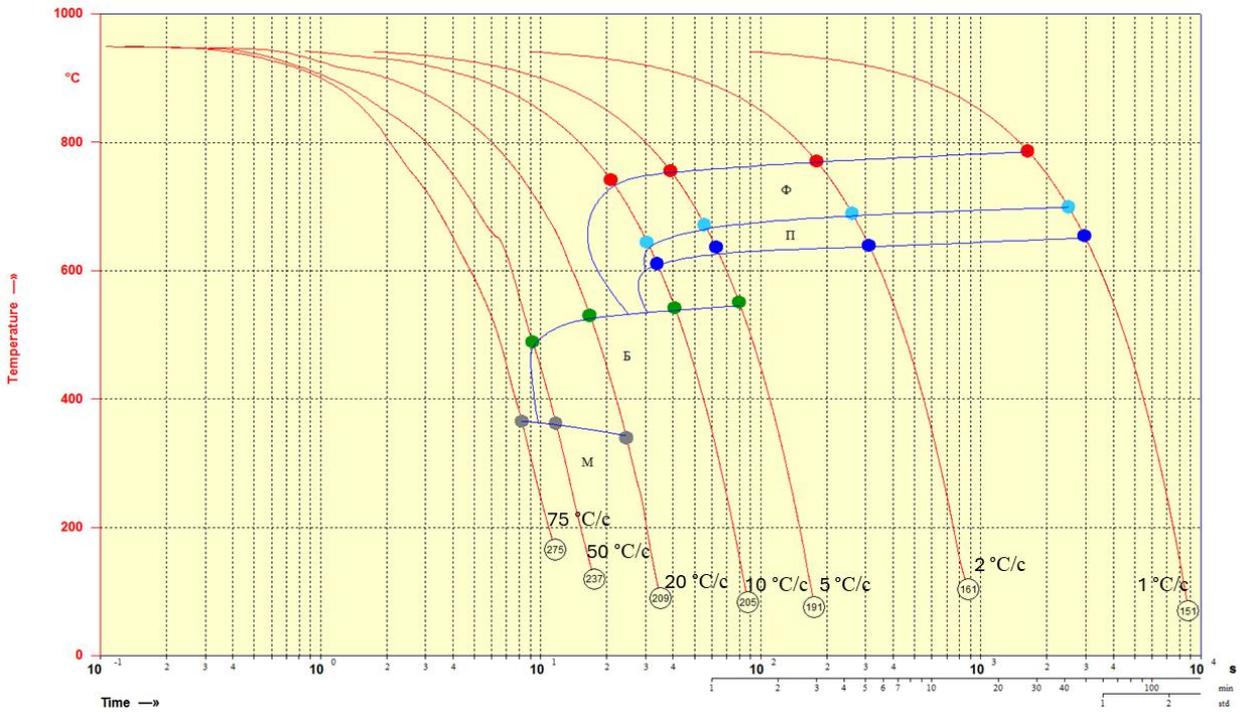


Рисунок 5.1 – Термокинетическая диаграмма образца Э-1

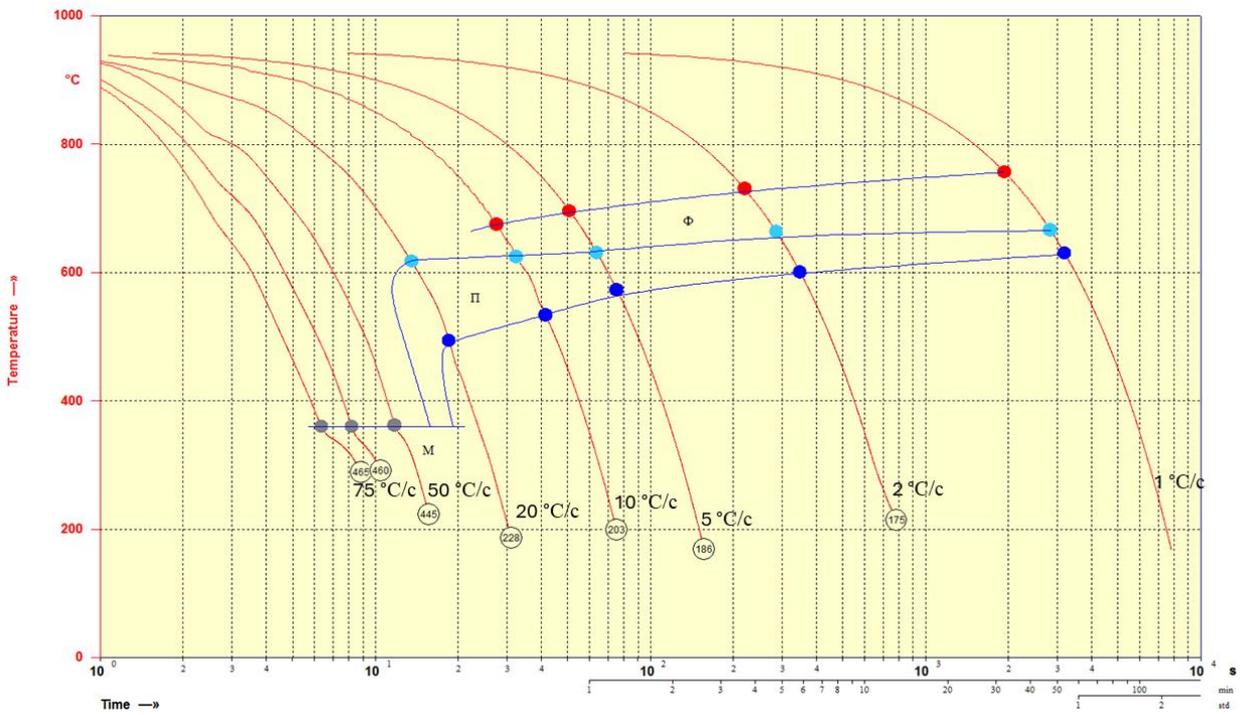


Рисунок 5.2 – Термокинетическая диаграмма образца Э-2

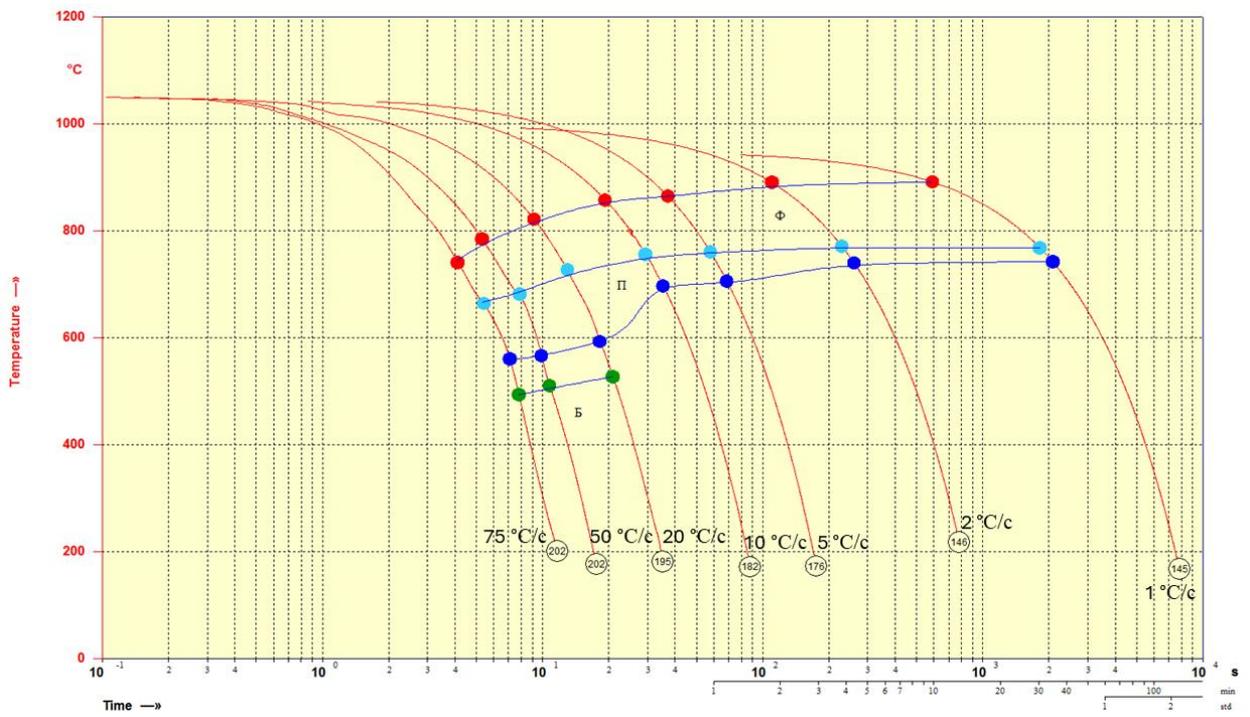


Рисунок 5.3 – Термокинетическая диаграмма образца Э-9

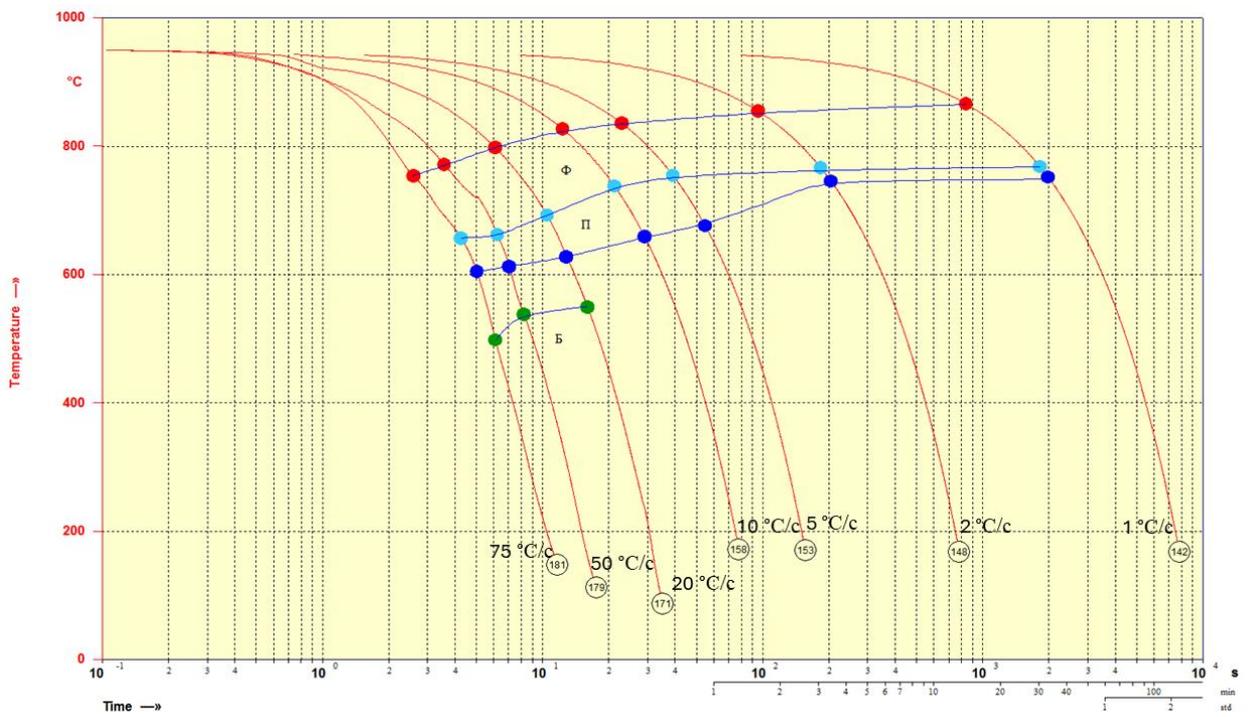


Рисунок 5.4 – Термокинетическая диаграмма образца Э-10

Таблица 5.1 – Критические точки дилатометрических диаграмм для рассмотренных композиций легирования

Образец	№	Превращение	τ , с	T, °C
Э-1	1	A→Φ	3	716
	2		5	723
	3		9	738
	4		20	761
	5		38	761
	6		175	781
	7		1654	792
	8	A→Π	6	656
	9		12	657
	10		28	673
	11		57	668
	12		281	676
	13		2572	700
	14		69	606
	15	332	620	
	16	2910	664	
	17	A→Б	7	598
	18		14	604
	19		34	606
	20		7	416
	21		10	426
	22		20	457
	23		50	457
Э-9	1	A→Φ	9	821
	2		19	859
	3		37	865
	4		110	891
	5		587	891
	6	A→Π	29	759
	7		58	755
	8		244	758
	9		1945	758
	10	A→Б	4	714
	11		7	724
	12		7	570
	13		10	561
	14		18	591
	2		5	713
	3		9	739
	4	20	754	
	5	172	778	
	6	1774	772	
	7	A→Π	5	595
	8		7	606
	9		13	637
	10		26	687
11	215		733	

	12		2268	723
	14	A→M	7	349
	15		8	351
	16		12	344
Э-10	1		A→Φ	3
	2	4		773
	3	6		801
	4	12		829
	5	23		837
	6	95		858
	7	832		868
	8	A→Π	5	722
	9		9	730
	10		21	744
	11		39	752
	12		183	766
	13		1738	777
	14		5	613
	15		7	614
	16		13	624
	17		28	672
	18		54	680
	19		203	744
	20		2026	746
Э-2	1	A→Φ	29	663
	2		51	699
	3		222	734
	4		1950	758
	5	A→Π	5	578
	6		7	603
	7		13	628
	8		33	630
	9		64	637
	10	A→Π	297	658
	11		2890	666
	12		39	557
	13		76	578
	14		358	606
	15		3231	633
	16	A→Б	7	439
	17		10	453
	18		19	489
	19	A→M	6	358
	20		8	356
	21		12	366
	22		24	362

Микрофотографии структуры образцов, полученные при различных скоростях охлаждения исследуемых экспериментальных составов, их описание и измеренные значения твердости представлены в Приложении Б.

В образце Э-1 при скоростях охлаждения до $10^\circ \text{C}/\text{с}$, начиная с 761°C до 792°C выделяется феррит и, начиная с $\approx 670^\circ \text{C}$ - феррито-карбидная смесь в виде перлита. При увеличении скорости охлаждения от $0,1^\circ \text{C}/\text{с}$ до $10^\circ \text{C}/\text{с}$ будет нарастать интенсивность подавления диффузионного распада аустенита, поэтому дисперсность перлитной составляющей может увеличиваться вплоть до образования сорбита. При скоростях охлаждения выше $10^\circ \text{C}/\text{с}$ в стали при температурах около 600°C начинает протекать промежуточное аустенитное превращение с образованием бейнита, однако вплоть до скорости охлаждения $50^\circ \text{C}/\text{с}$ фиксируется образование феррита и перлитной смеси, поэтому полностью бейнитную структуру возможно получить только при скорости охлаждения $75^\circ \text{C}/\text{с}$. Заканчивается бейнитное превращение при температурах от 420 до 460°C . Таким образом, для получения исключительно бейнитной структуры необходимо непосредственно с прокатного нагрева ($T_{\text{кп}} = 950^\circ \text{C}$) обеспечить скорость охлаждения $75^\circ \text{C}/\text{с}$ в течение как минимум 6 секунд и затем охлаждать на воздухе, либо понизить температуру конца прокатки до 850°C : в таком случае бейнитная структура будет образовываться при меньших скоростях охлаждения около $30 - 50^\circ \text{C}/\text{с}$.

Исследование показывает, что в образце Э-9 начальная температура образования феррита увеличивается с уменьшением скорости охлаждения от $25^\circ \text{C}/\text{с}$ до $0,1^\circ \text{C}/\text{с}$, начиная от 830°C и достигая 900°C . В то же время феррит в данной стали не образуется (или практически отсутствует) при скоростях охлаждения выше $25^\circ \text{C}/\text{с}$, что является преимуществом с точки зрения получения бейнитной структуры. Перлитное превращение также протекает при температурах выше, чем в образце 1: $\approx 760^\circ \text{C}$ против $\approx 670^\circ \text{C}$, но оно ограничено скоростью охлаждения $10^\circ \text{C}/\text{с}$. Образование бейнита начинается при температуре выше 700°C при значительном переохлаждении аустенита. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что для рассматриваемой легирующей композиции получение бейнитной структуры с небольшим содержанием ферритной составляющей может быть достигнуто в производственных условиях. Так как охлаждение металла производилось с температуры 1050°C , достаточно высокой для конца чистовой прокатки, существует резерв для ее снижения до $900 - 950^\circ \text{C}$, посредством которого уже при скоростях охлаждения $15 - 25^\circ \text{C}/\text{с}$ будет получена феррито-бейнитная структура.

Образец Э-10 обладает достаточно широким диапазоном скоростей охлаждения, которые вызывают образование феррито-перлитной смеси, вплоть до $50^\circ \text{C}/\text{с}$. Можно

ожидать, что бейнитное превращение для данного состава легирования начинается при температурах 610 – 620°C и скоростях охлаждения в диапазоне 25 – 75°C/с.

Особенности формирования феррита в сплаве образца Э-2 заключается в следующем: ферритное превращение происходит при охлаждении ниже 650 °С с определенной скоростью - 10 °С/с. Начало перлитного превращения ограничено температурами 606 °С и 660 °С при скорости охлаждения 10 °С/с и 0,1 °С/с, соответственно. При более высоких скоростях охлаждения начинается бейнитное превращение, в том числе с образованием мартенсита. При высоких скоростях охлаждения, реализация которых возможна на действующем оборудовании НШПС 2000, возможно образование бейнита как основной структуры стали. В целом реализация таких высоких скоростей в случае необходимости, возможна в том числе при соблюдении точных измерений температуры конца прокатки и контроль скорости и температуры охлаждения.

Анализ ТКД представленных образцов различного химического состава показал, что для различающихся композиций легирования и микролегирования низколегированной малоуглеродистой стали получение проката с феррито-бейнитной и феррито-перлитной структурой по технологии контролируемой прокатки и ламинарного последеформационного охлаждения является вполне реализуемым. Установленные температурно-скоростные режимы охлаждения рулонного проката не являются сверхвысокими. Температурные диапазоны фазовых превращений позволяют контролировать процесс получения заданной структуры в том числе в потоке стана и во время непосредственного ламинарного охлаждения на НШПС 2000.

5.2 Экспериментальное моделирование режимов производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью

Для экспериментального моделирования производства рулонного проката класса прочности K52 была получена экспериментальная плавка Э-11, химический состав которой предусматривал низкое содержание углерода и марганца, высокое содержание хрома и меди, микролегирование никелем и молибденом, а также низкое содержание ниобия и практически полное отсутствие алюминия (таблица 2.7).

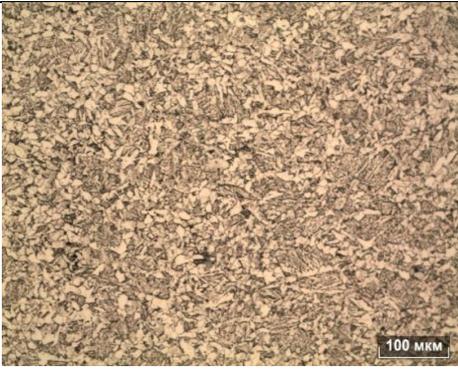
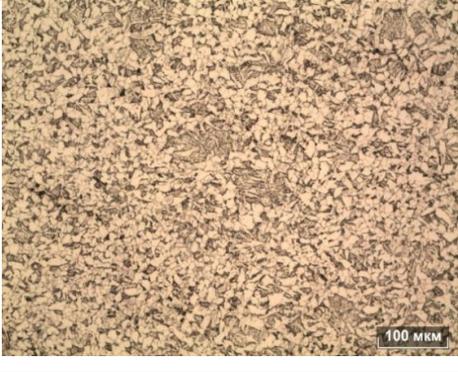
Для экспериментальной апробации на dilatометре DIL 805 A/D процесса прокатки для НШПС 2000 рулонного проката был использован деформационный режим, представленный на рисунке 2.8, и температурный режим, приведенный в таблице 2.11.

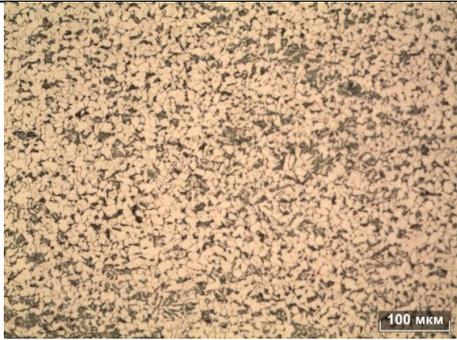
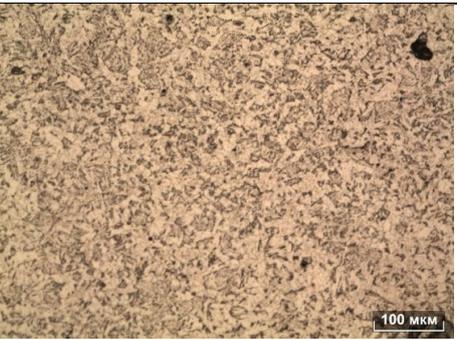
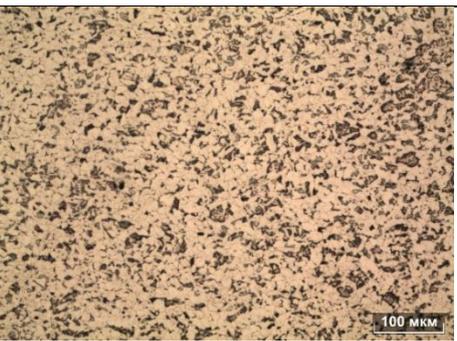
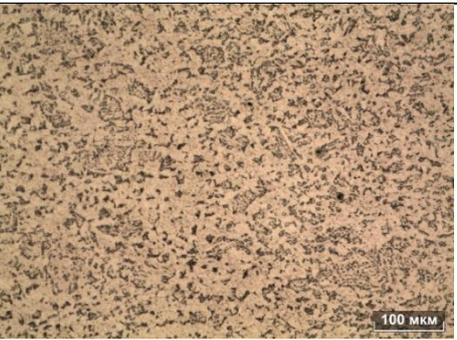
Результаты микроструктурного анализа, значения твердости и значения расчетного предела временного сопротивления разрыву полученных образцов после экспериментальной

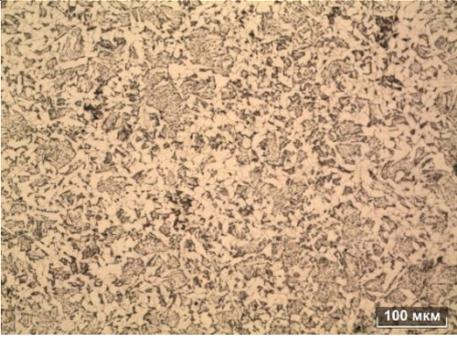
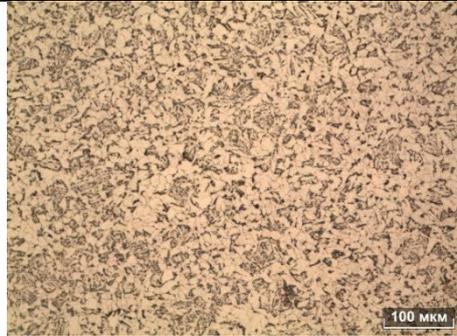
апробации на дилатометре DIL 805 A/D процесса горячей прокатки и последеформационного охлаждения на НШПС 2000 представлены в таблице 5.2. Установлено, что средняя величина расчетного предела прочности стали рассматриваемого химического состава для режимов прокатки составляет $\sigma_{в}^{рп}=556$ МПа, при диапазоне изменения $\sigma_{в}= 540-593$ МПа, т.е. полностью соответствует требованиям проката класса прочности K52.

Изучение образцов показало, что они обладают уникальной комбинацией феррита и бейнита, включая как игольчатые, так и неполигональные формы феррита, а также диффузионный бейнит. В структуре также обнаружен сорбитообразный перлит или его следы. В пределах рассмотренной выборки явно выраженной зависимости структурных и прочностных характеристик исследуемых образцов от параметров варьирования технологических параметров не выявлено.

Таблица 5.2 – Механические характеристики и структура экспериментальных образцов, полученных после моделирования на дилатометре технологии производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью

№ режима	Микроструктура, X200	Описание структуры	HV0,1	$\sigma_{в}$, расч МПа	Требования K52 $\sigma_{в}$, Мпа
1	2	3	4	5	6
1		Феррито-бейнитная структура. Ф _{неполигональный} И Ф _{игольчатый} преимущественно по границам бывших аустенитных зерен +Псорбитообразный	174	557	510-610
2		Феррито-бейнитная структура. Ф _{неполигональный} И Ф _{игольчатый} как по границам зерен, так и в виде скоплений + Б _{диффузионный} + П _{сорбитообразный} (следы).	172	550	510-610

3		<p>Феррито-бейнитная структура. Φнеполигональный И Φигольчатый - превалирующая фаза+ Бдиффузионный. Возможно присутствие Псорбитообразного.</p>	171	547	510-610
4		<p>Феррито-бейнитная структура. Φнеполигональный (в основном) и Φигольчатый — по граница бывшего аустенитного зерна + Бдиффузионный. Следы Псорбитообразного</p>	171	547	510-610
5		<p>Феррито-бейнитная структура, Φнеполигональный (в основном) и Φигольчатый как по границам зерен, так и в виде скоплений + Бдиффузионный + Псорбитообразный.</p>	182	580	510-610
6		<p>Феррито-бейнитная структура. Φнеполигональный - (преимущественная фаза) и Φигольчатый (менее, чем в обр. №4) + Бдиффузионный + П.</p>	170	543	510-610
7		<p>Феррито-бейнитная структура, Φполигональный И Φигольчатый - преимущественная фаза, Бдиффузионный + П (следы).</p>	171	547	510-610

8		Феррито-бейнитная структура. Φ неполигональный И Φ игольчатый (больше, чем в первых образцах) + B диффузионный + P (следы).	186	593	510-610
9		Феррито-бейнитная структура. Φ полигональный И Φ игольчатый + B диффузионный. + P сорбитообразный (следы).	169	540	510-610

Для моделирования экспериментальной прокатки был выбран деформационный режим №5 (таблица 2.11), показавший лучшие результаты при моделировании на dilatометре образца экспериментальной плавки Э-11, характеризующийся прочностными характеристиками: $\sigma_v=580$ МПа. На данном образце также получена мелкозернистая феррито-бейнитная структура следующего вида: Φ неполигональный (в основном) и Φ игольчатый (как по границам зерен, так и в виде скоплений) + B диффузионный + P сорбитообразный.

Полученные после выплавки экспериментальные заготовки, использованные при изготовлении образцов для dilatометра, были прокатаны на лабораторном прокатном стане ДУО-300 в соответствии с деформационным режимом, указанным в таблице 2.8.

Анализ полученных результатов механических характеристик показал, что экспериментальные образцы проката в части механических свойств полностью соответствуют классу прочности K52 (таблица 5.3). Они обладают достаточно высокой пластичностью, однако значения их предела прочности находятся на нижнем уровне, допустимом для данного сортамента. Это связано с использованием достаточно высокой температуры конца чистовой прокатки (начала ламинарного охлаждения). Для рассматриваемой легирующей композиции с минимальным содержанием углерода и марганца можно рекомендовать использование температуры начала ламинарного охлаждения $T_{\text{начала ЛО}} = 870 - 910$ °С.

Таблица 5.3 – Механические свойства экспериментальных образцов проката

Плавка	Образец	σ_B МПа	σ_T , МПа	Отношение σ_T/σ_B	Относительное удлинение %
Э-11	5-1	510	374	0,76	28,6
	5-2	512	391	0,77	30,4
Требование класса прочности К52	-	510-610	350-510	-	≥ 23

Полученный экспериментальный прокат характеризуется однородной по толщине структурой, представленной зернами феррита и зернами с бейнитоподобной смесью. Наряду с бейнитом могут встречаться микрообъемы вырожденного перлита. Зерна феррита имеют равноосную форму, карбидных выделений в их теле не выявлено. Размер ферритных зерен варьируется от 10 до 30 мкм, доля феррита в структуре проката составляет 85-90%.

Бейнитоподобная составляющая структуры сформировалась как в виде отдельных зерен, так и в виде пограничных выделений (рисунок 5.5). Полученная структура соответствует режиму прокатки образца и характерна для металла, охлажденного из межкритического интервала температур с последующим низкотемпературным отпуском. В центральной зоне проката присутствуют полосы бейнитной структуры длиной до 400 мкм (Рисунок 5.6). Данная полосчатость вызвана ликвационной неоднородностью металла, а не структурной полосчатостью.

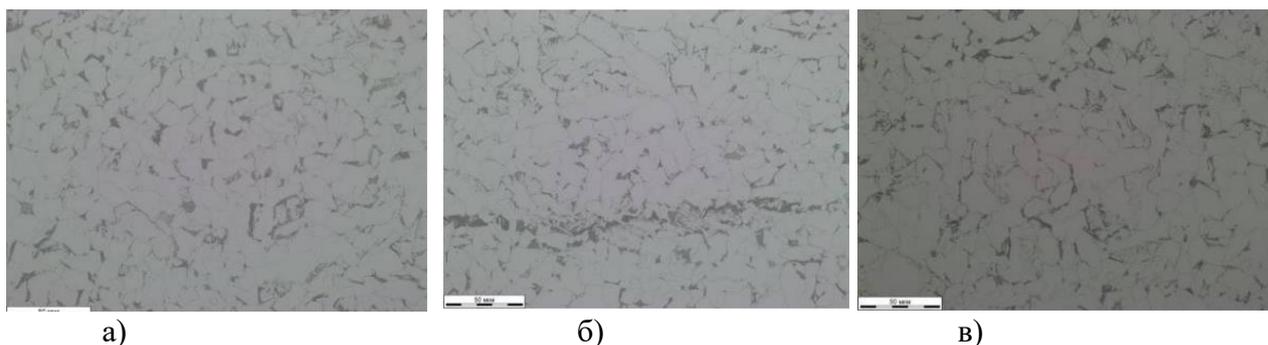


Рисунок 5.5 – Микроструктура металла по толщине №5 экспериментальной плавки Э-11 оптическая микроскопия, x100: а) поверхность №1, б) центральная область, в) поверхность №2

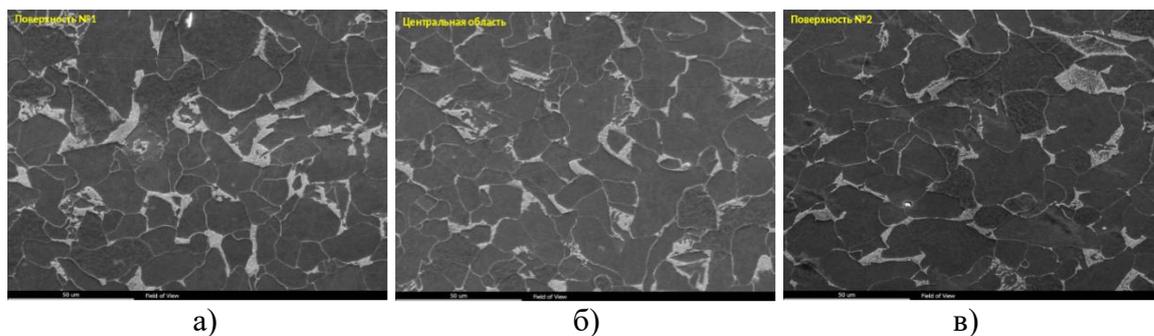


Рисунок 5.6 – Микроструктура металла по толщине образца №5 экспериментальной плавки Э-11 оптическая микроскопия, x500: а) поверхность №1, б) центральная область, в) поверхность №2

Полученный тип структуры соответствует моделируемому в лабораторных условиях режиму прокатки: ускоренному охлаждению из межкритического интервала температур в воду с температурой 70°С с последующим охлаждением в лабораторной печи от 550 °С.

Коррозионные испытания полученных образцов экспериментального проката включали в себя оценку стойкости к водородному растрескиванию по NACE TM 0284-2003 и оценку скорости общей коррозии в H₂S-содержащей среде. Полученные результаты лабораторных коррозионных испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты коррозионных испытаний в H₂S-содержащих средах

Плавка	CLR _{ср} , %	CTR _{ср} , %	CSR _{ср} , %	Средняя скорость общей коррозии в H ₂ S-содержащей среде, мм/год
Э-11	1,28	0,72	0	0,15 Блистеринги отсутствуют

Полученные предварительные значения скорости общей коррозии на образцах проката экспериментальной плавки Э-11 составляют менее 0,15 мм/год.

Таким образом, проведенные исследования экспериментальных образцов рулонного проката подтверждают возможность получения эксплуатационных свойств, соответствующих уровню рулонного проката класса прочности K52. Показатели скорости общей коррозии и стойкости к водородному растрескиванию исследуемых образцов соответствуют требованиям, предъявляемым к рассматриваемому виду продукции.

5.3 Построение и анализ термокинетических диаграмм образцов проката разработанного химического состава

Анализ представленных литературных данных и результатов проведенных экспериментальных исследований позволил предложить новый химический состав низколегированной малоуглеродистой стали, представленный в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Химический состав низколегированной малоуглеродистой стали CORDIS (07XHD)

Содержание элементов, масс. %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb	Mo
0,07	0,25	0,57	0,011	0,001	0,51	0,22	0,25	0,02	0,015	0,075	0,032	0,14

В результате проведения испытаний на деформационно-закалочном дилатометре DIL 805 A-D разработанного химического состава стали был получен комплект образцов рулонного проката при разной скорости охлаждения с различными структурными состояниями (рисунки 5.7-5.12), анализ которых позволил построить соответствующие ТКД (рисунок 5.13).

Температуру начала мартенситного превращения определяли по формуле 2.8:

$$M_n = 520 - 320 * 0,05 - 45 * 0,57 - 30 * 0,51 - 20 * (0,22 + 0,14) - 5 * (0,25 + 0,25) = 453,3^{\circ}\text{C}$$

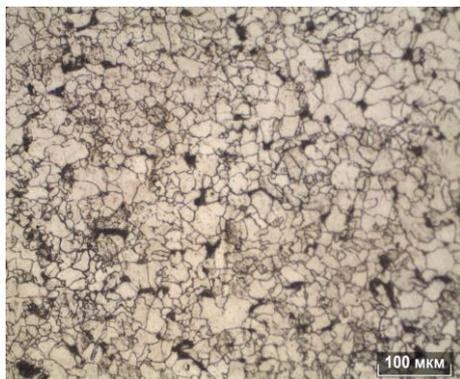


Рисунок 5.7 – Скорость охлаждения 1 °C/с. Состав структуры: феррит полигональный (основная структура) + перлит сорбитообразный (< 10 %)

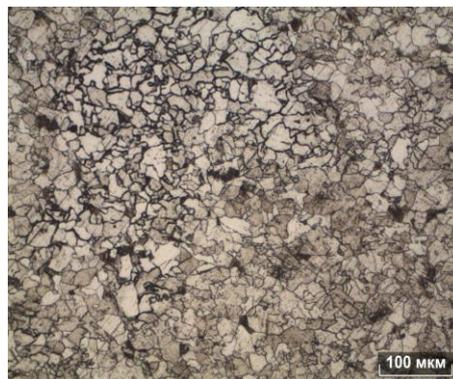


Рисунок 5.8 – Скорость охлаждения 2 °C/с. Состав структуры: феррит полигональный (основная структура) + перлит сорбитообразный

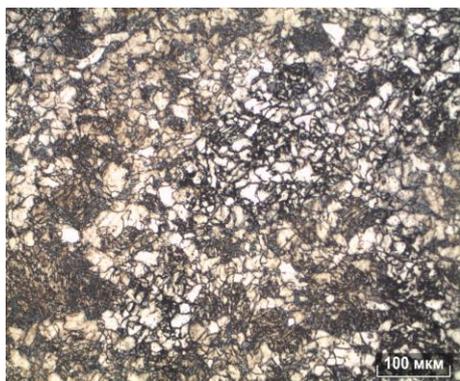


Рисунок 5.9 – Скорость охлаждения 5 °C/с. Состав структуры: феррит полигональный + бейнит (игольчатый)

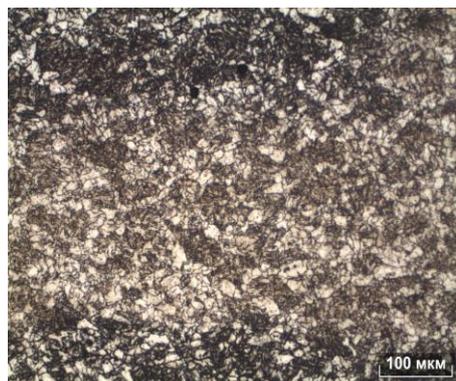


Рисунок 5.10 – Скорость охлаждения 10 °C/с. Состав структуры: феррит + бейнит в соотношении примерно 70/30

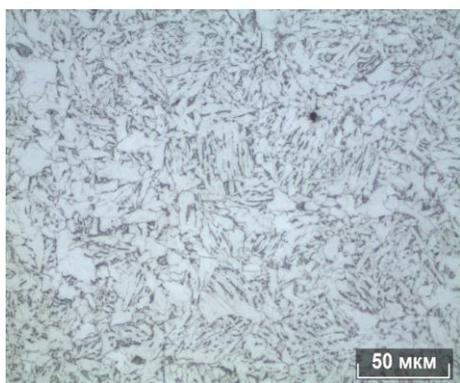


Рисунок 5.11 – Скорость охлаждения 20 °C/с. Состав структуры: бейнит игольчатый + феррит (игольчатый + аллотриоморфный)

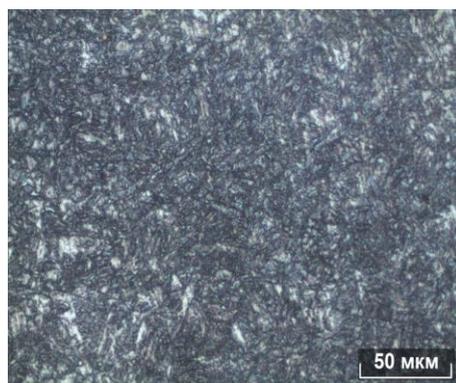


Рисунок 5.12 – Скорость охлаждения 50 °C/с. Состав структуры: бейнит — основная структура + феррит

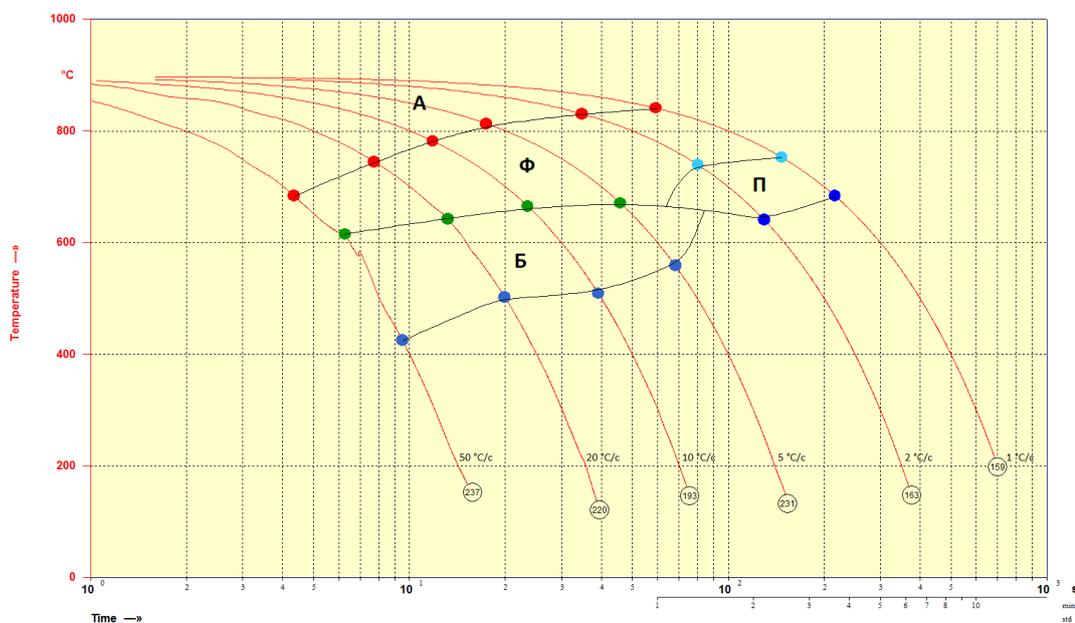


Рисунок 5.13 – Термокинетическая диаграмма рулонного проката CORDIS (07ХНД)

Получение феррито-перлитной структуры с преобладанием феррита стоит ожидать при низких скоростях охлаждения порядка $1 - 2^\circ\text{C}/\text{с}$. С дальнейшим увеличением скорости охлаждения доля феррита снижается, а доля бейнита возрастает. При скорости охлаждения около $5^\circ\text{C}/\text{с}$ характер структурообразования неустойчивый. Представляется целесообразным использовать скорость ламинарного охлаждения выше $5^\circ\text{C}/\text{с}$ для получения ферритно-бейнитной структуры или ниже $5^\circ\text{C}/\text{с}$ для получения ферритно-перлитной структуры.

Феррито-бейнитная структура рулонного проката, получаемая при ламинарном охлаждении сталей рассматриваемого класса, может содержать в составе матрицы разнообразные продукты бейнитного превращения. Важным для свойств проката, особенно для пластичности и хладостойкости, является тип и морфология высокоуглеродистой составляющей (второй фазы), которая может быть представлена, по мере понижения температуры конца (прерывания) ламинарного охлаждения, в виде: перлита, вырожденного перлита, верхнего бейнита или мартенситно-аустенитной составляющей.

При скорости ламинарного охлаждения в диапазоне $5 - 10^\circ\text{C}/\text{с}$ снижение температуры смотки от $T_{\text{к.о}} = 670 - 680$ до $550 - 500^\circ\text{C}$ приводит к увеличению содержания бейнита. Максимальное относительное содержание бейнита при уменьшении содержания феррита можно ожидать с прекращением ламинарного охлаждения на уровне $T_{\text{к.о}} = 500 - 520^\circ\text{C}/\text{с}$. Для получения ферритно-перлитной структуры проката целесообразно использовать температуру конца охлаждения $T_{\text{к.о}} = 580 - 600^\circ\text{C}$ при скорости охлаждения около $5^\circ\text{C}/\text{с}$.

Понижение температуры конца ламинарного охлаждения приводит к формированию в матрице стали структурных составляющих с выраженной речной морфологией типа речного бейнита. При этом также уменьшается размер и объемная доля высокоуглеродистой структурной составляющей в стали, и происходит замена колоний перлита дисперсными островками верхнего перлита, верхнего бейнита и мартенситно-аустенитной составляющей.

Применение более «мягких» режимов ламинарного охлаждения (с меньшей скоростью и/или повышенной температурой окончания ламинарного охлаждения) может использоваться для улучшения хладостойкости при KCV₄₀, т.к. при этом возникает структура квазиполигонального феррита с минимальным количеством областей речного бейнита [125].

5.4 Моделирование производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью

Неотъемлемой частью процесса разработки технологии прокатного производства является правильное определение энергосиловых параметров деформации при прокатке, связанное с исследованием сопротивления деформации в производственных условиях. Для физического моделирования термомеханических процессов, проходящих при горячей деформации, была использована установка Hydrowedge II испытательного комплекса «Gleeble 3800».

В исходные диаграммы деформации, полученные при испытании по схеме одноосного сжатия цилиндрических образцов, были внесены корректирующие поправки, необходимые для установления вида «истинной диаграммы деформации» при данных температурно-скоростных условиях деформационного воздействия. На рисунке 5.14 представлены кривые текучести после горячей деформации при осевом сжатии образцов исследуемого состава стали.

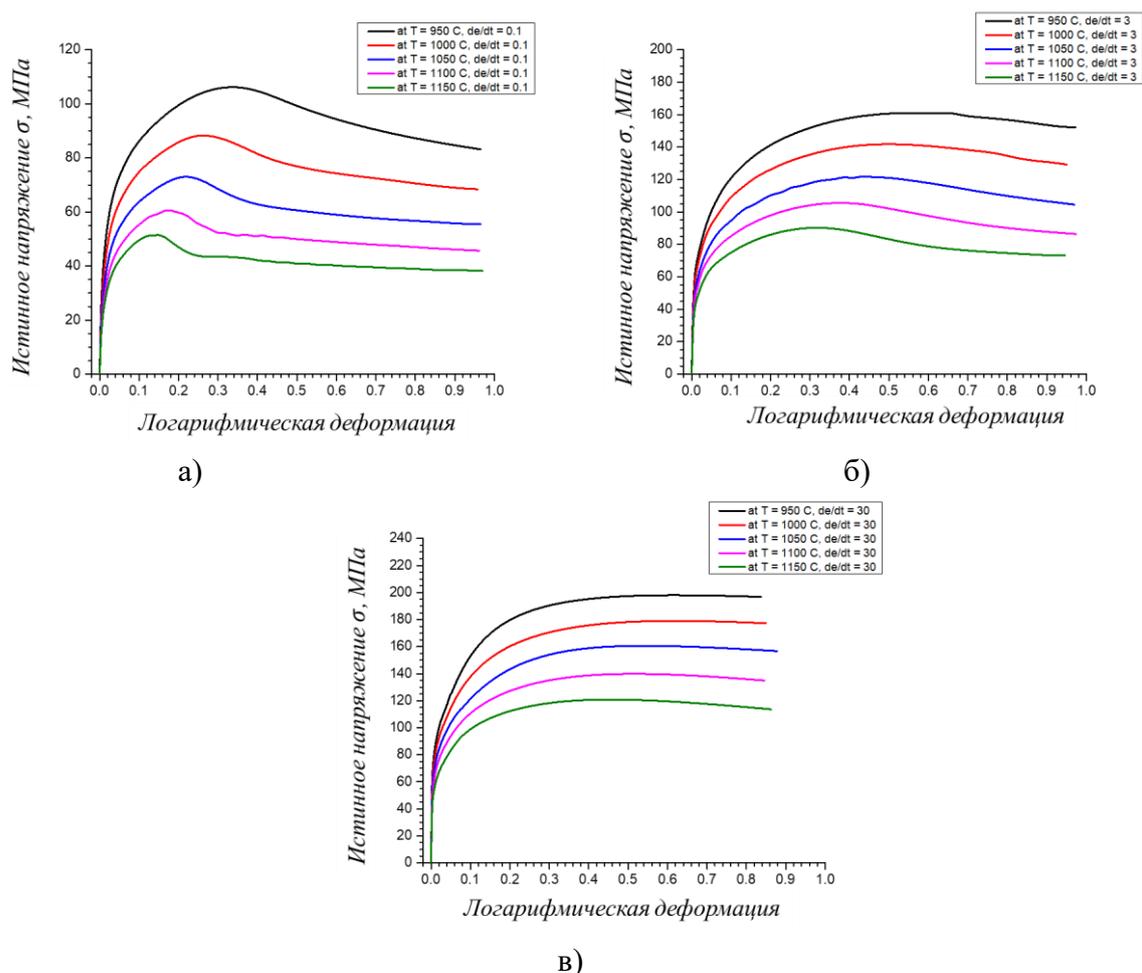


Рисунок 5.14 – Кривые сопротивления деформации стали 07ХНД при разных температурах и скоростях деформации: 0,1 (а), 3 (б) и 30 с⁻¹ (в)

Методом наименьших квадратов найдено функциональное приближение (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9998$), отражающее зависимость $\ln(S)$ от обратной абсолютной температуры и логарифма скорости деформации:

$$Z = \ln(S) = -10.6917 * X^2 - 0.3670 * XY - 0.0063826 * Y^2 + 21.752 * X + 0.4188 * Y - 5.674 \quad (5.1)$$

где $X = 1000/T$;

T – абсолютная температура (K);

$Y = \ln(\dot{\epsilon})$ – натуральный логарифм скорости деформации.

С использованием логарифмических значений сопротивления, температуры и скорости деформации была разработана трехмерная модель, позволяющая наглядно представить зависимости между этими параметрами (рисунок 5.15).

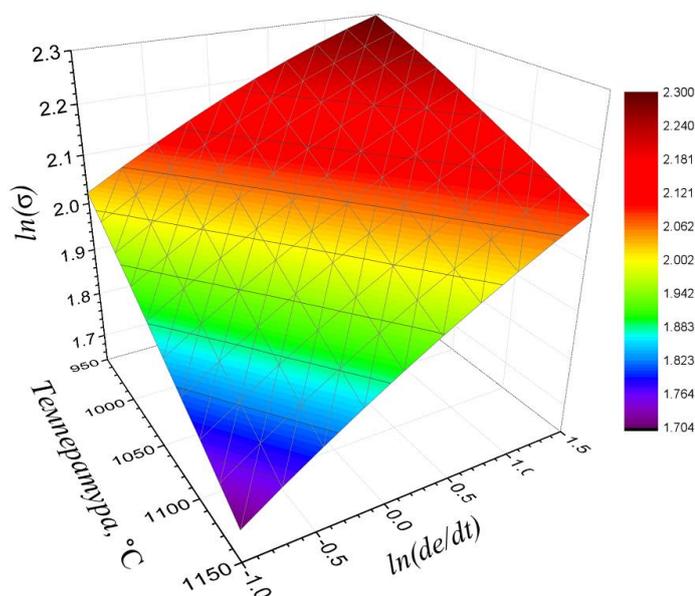


Рисунок 5.15 – Температурно-скоростная зависимость временного сопротивления деформации от деформационного воздействия

Используя экспериментальные кривые сопротивления деформации, были определены пиковые напряжения для каждой температуры и скорости деформации (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Пиковые напряжения при различных температурах и скоростях деформации

Температура, °С	Скорость деформации, с ⁻¹	Пиковое напряжение σ_p , МПа
950	0,1	106
	3	161
	30	198
1000	0,1	88
	3	142
	30	179
	30	140
1050	0,1	73
	3	105,6
	30	140
1100	0,1	60,6
	3	105,6
	30	140
1150	0,1	51,4
	3	90,3
	30	121

Для определения энергии активации Q были построены зависимости: $n' \ln(\sigma) - \ln(\dot{\epsilon})$, $\beta \sigma - \ln(\dot{\epsilon})$, и $n \ln(\sinh(\alpha \sigma)) - \ln(\dot{\epsilon})$ от $1/T$, соответственно. Для определения ключевых параметров был использован регрессионный анализ и анализ зависимостей между различными логарифмическими функциями. Это позволило определить, в том числе коэффициенты, такие как n' , β , n . Угол наклона графиков, построенных на основе регрессионного анализа, позволил определить значение энергии активации, а также значение $\ln(A)$ (рисунок 5.16).

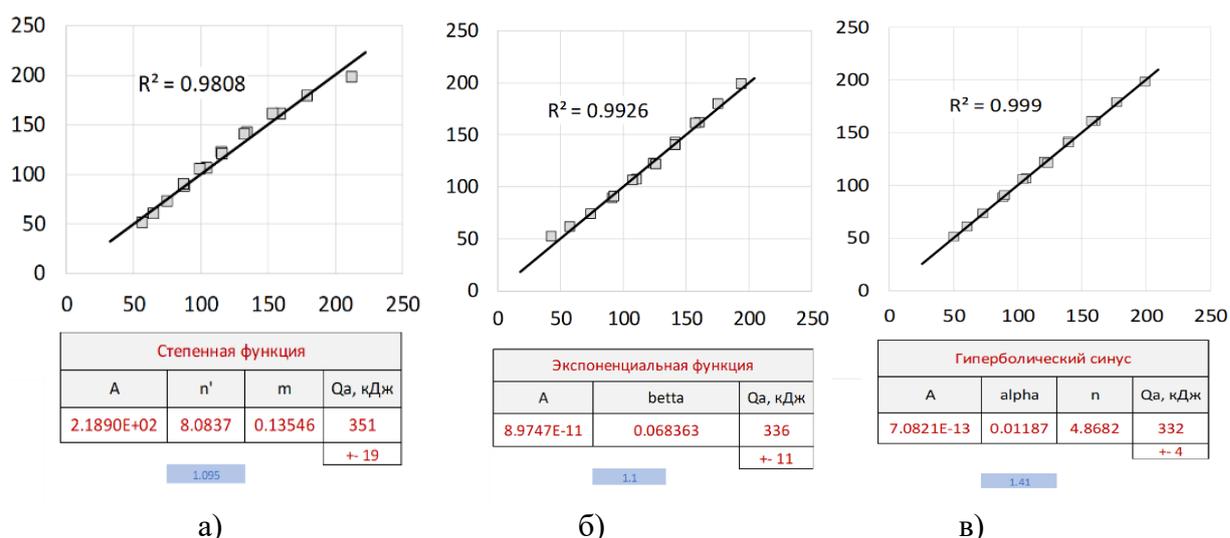


Рисунок 5.16 – Зависимости $\ln(\dot{\epsilon}) - \ln(\sigma)$ (а), $\ln(\dot{\epsilon}) - \sigma$ (б) и $\ln(\dot{\epsilon}) - \ln(\sinh(\alpha \sigma))$ (в) от $1/T$

Исходя из результатов трех анализируемых моделей, были получены следующие значения энергии активации: 331 ± 19 кДж/моль, 336 ± 11 кДж/моль и 332 ± 4 кДж/моль.

На основании анализа значений энергии активации были вычислены Z и $\ln(Z)$, используя форму 5.1, для различных условий. Эти данные помогли определить ожидаемые значения напряжения течения σ (сопротивление металла деформации) через разные математические подходы, включая степенную, экспоненциальную функции и функцию гиперболического синуса. Проверка точности этих расчетов проводилась путем сравнения с экспериментальными данными.

Исследование подтвердило, что модель, основанная на функции гиперболического синуса, наиболее точно описывает процесс деформации стали при различных условиях. Это подтверждается высоким коэффициентом детерминированности ($R^2=0,9990$), в то время как другие модели показали несколько ниже результаты. Среднее значение энергии активации, рассчитанное на основе степени соответствия модели экспериментальным данным, составило 334 ± 5 кДж/моль.

С использованием комплекса «Gleeble 3800» также проведены исследования влияния последеформационного охлаждения на конечную структуру и свойства разработанного химического состава стали. Полученные экспериментальные кривые текучести для химического состава стали 07ХНД корректировали с учетом колебаний фактической температуры деформации и контактного трения образцов с рабочими бойками (Рисунок 5.17). Фактические температурно-скоростные условия моделирования горячей прокатки, реализованные для трех экспериментальных режимов на модуле Hydrowedge II, представлены на рисунке 5.18.

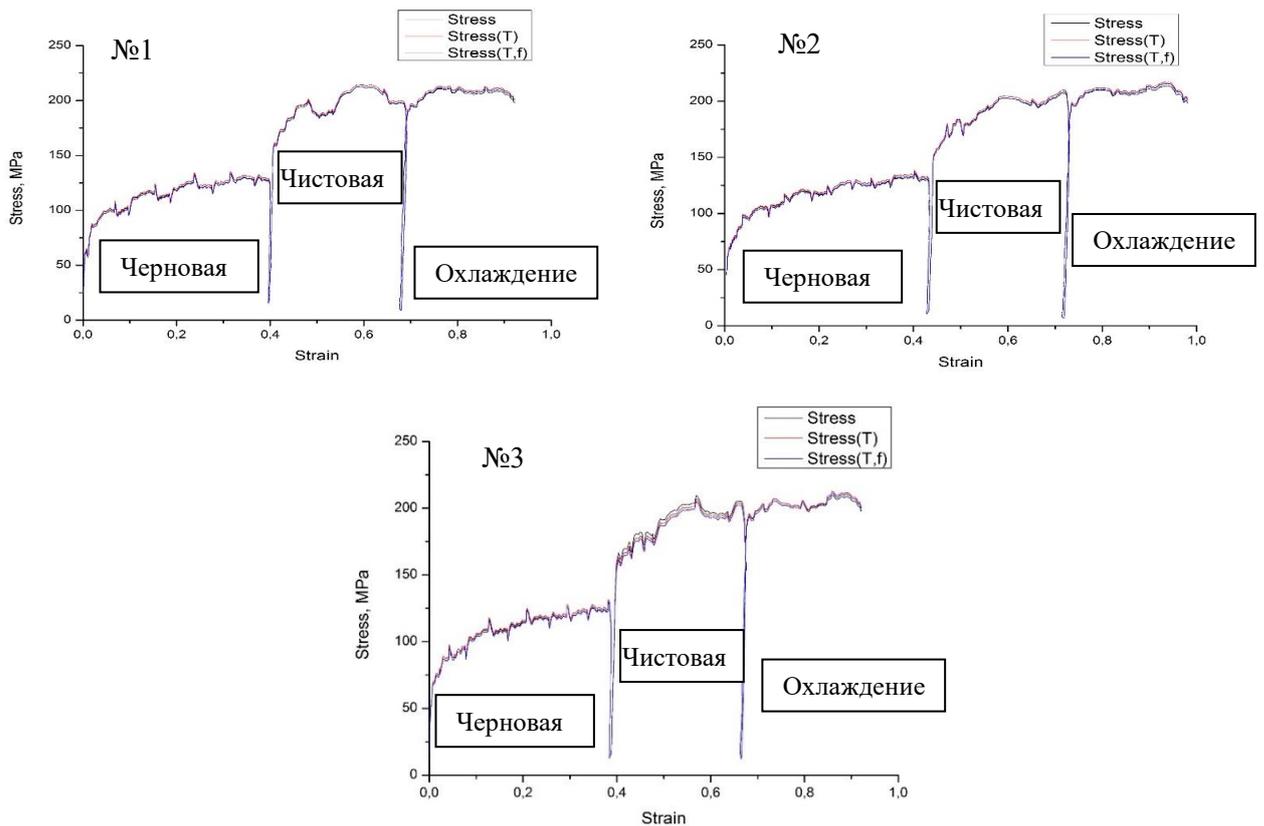


Рисунок 5.17 – Кривые текучести (после 2-х этапов корректировки) для трех реализованных режимов получения проката: № 1 – режим ускоренного охлаждения; №2 – режим воздушного охлаждения; №3 – режим базового охлаждения

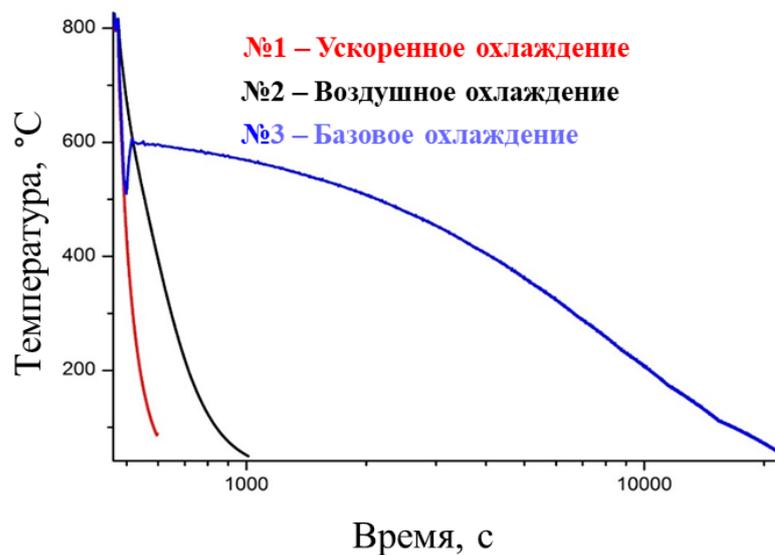


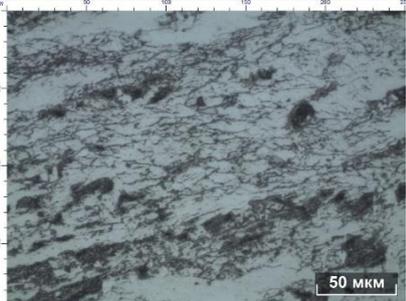
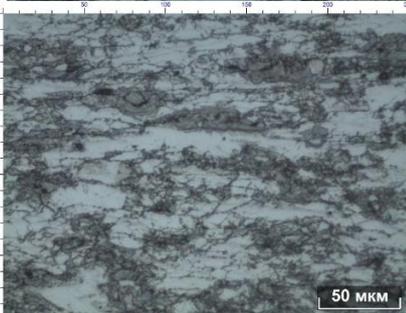
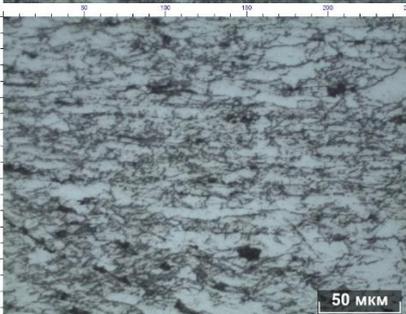
Рисунок 5.18 – Фактические температурно-скоростные условия моделирования горячей прокатки для трех экспериментальных режимов на модуле Hydrowedge II

Результаты качественной оценки структуры образцов, полученных при моделировании режимов последеформационного охлаждения на основе соответствующего металлографического анализа, представлены в таблице 5.7. Значение временного сопротивления разрыву для режима №3, который моделировал близкие к реальным условия

охлаждения на отводящем рольганге стана 2000, указывает на возможность получения класса прочности K52 (предел прочности: 510 – 610 МПа) и феррито-перлитной структуры для выбранного химического состава трубной стали.

Полученные при моделировании на испытательном комплексе «Gleeble System 3800» горячей прокатки и последующего ламинарного охлаждения на НШПС 2000, подтвердили возможность получения требуемого комплекса механических свойств проката класса прочности K52 для данных технологических условий.

Таблица 5.7 – Металлографический анализ структурных составляющих и результаты измерения твердости испытанных образцов

Номер режима	Микроструктура полученных образцов (x100)	Структурные составляющие	Твердость HV10	Твердость HB	σ_B^* , МПа
1		Резко выраженные фрагменты структуры образца (Феррит – Перлит (сорбитообразный))	212	202	675
2		Вытянутая структура образца (Феррит – Перлит (сорбитообразный)). Крупные участки серой структурной составляющей.	198	189	630
3		Вытянутая структура образца (Феррит – Перлит (сорбитообразный)). Более дисперсная структура.	199	189	630

5.5 Анализ температурно-скоростных и деформационных параметров прокатки для разработанной стали

Применимо к разработанному составу стали, а также основным технологическим параметрам получения рулонного проката с требуемыми механическими характеристиками и коррозионной стойкостью исследовано влияние основных технических параметров стана и процесса прокатки на энергосиловые параметры деформации.

Достижение полного потенциала свойств низколегированной стали с конкретным химическим составом возможно через разработку определенных деформационно-скоростных и температурных режимов ее производства. Технология прокатки направлена на получение оптимального фазового состава и морфологии фаз, измельчение зерен микроструктуры, упрочнение твердого раствора, дисперсионное твердение, дислокационное и текстурное упрочнение [129]. Все это обеспечивает высокий уровень коррозионной стойкости готового рулонного проката.

Для разработанной технологии производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью рекомендован температурный режим нагрева непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) перед черновой прокаткой до температуры 1230 – 1310 °С (достижение полной аустенизации по сечению НЛЗ). Использование для черновой прокатки единичных относительных обжатий в первом проходе не менее 30 % и не менее 20 % в последнем проходе позволяет обеспечить проработку структуры непрерывнолитой заготовки и измельчение зерна по всей ее толщине. При этом толщина подката после черновой прокатки составляет 5,5 – 7,5 от толщины готовой полосы. Начало чистовой прокатки регламентируется температурой 950 – 970 °С, при этом единичные обжатия в клетях чистовой группы стана снижаются от 30 % в первых до 10 % в последних клетях. Конец чистовой прокатки соответствует температуре 895 – 910°С [130]. При такой температуре конца прокатки смотка полосы в рулон в температурном диапазоне $T_{см}=585 – 670$ °С позволяет получить необходимую скорость ее ламинарного охлаждения после прокатки и обеспечивает формирование фазового состава стали, необходимого для получения высокой коррозионной стойкости.

Результаты расчета деформационного режима на НШПС 2000 ПАО «Северсталь» в соответствии с предполагаемым режимом обжатий рулонного проката CORDIS конечными размерами 8,0×1390 мм из НЛЗ 250×1450×10355 мм представлены в таблице 5.8. Скоростной режим прокатки на НШПС 2000 представлен в таблице 5.9.

Таблица 5.8 – Деформационный режим производства рулонного проката CORDIS с сечением размерами 8,0×1390 мм из сляба 250×1450×10355 мм

Номер клетки	Номер прохода	Исходная толщина полосы H_0 , мм	Толщина полосы на выходе из клетки H_1 , мм	Абсолютное обжатие полосы ΔH , мм	Относительное обжатие полосы ε , %	Длина очага деформации L_d , мм	Фактор формы очага деформации L_d/h_{cp}
1,00	1,00	250,00	171,00	77,00	30,80	0,22	1,063
2,00	2,00	171,00	132,00	41,00	23,70	0,15	0,987
3,00	3,00	132,00	89,90	42,10	31,89	0,15	1,365
4,00	4,00	89,90	55,30	34,60	38,49	0,14	1,891
5,00	5,00	55,30	40,00	15,30	27,67	0,09	1,916
6,00	6,00	40,00	27,00	13,00	32,50	0,07	2,23
7,00	7,00	27,00	19,00	8,00	29,63	0,06	2,550
8,00	8,00	19,00	14,50	4,50	23,68	0,04	2,47
9,00	9,00	14,50	11,74	2,76	19,03	0,03	2,47
10,00	10,00	11,74	9,86	1,88	16,01	0,03	2,47
11,00	11,00	9,86	8,86	1,00	10,14	0,02	2,08
12,00	12,00	8,80	8,00	0,80	9,71	0,02	2,08

Таблица 5.9 – Скоростной режим производства рулонного проката CORDIS на НШПС 2000

Стан 2000	№ клетки	V , м/с	$V_{пол}$, м/с
Черновая группа	1	1,30	1,0
	2	1,29	
	3	1,64	
	4	2,73	
	5	3,70	1,2
Чистовая группа	6	2,14	
	7	3,01	
	8	3,88	
	9	4,72	
	10	5,57	
	11	6,10	
	12	6,75	

Результаты расчета энергосиловых параметров по всем проходах представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Результаты расчета энергосиловых параметров НШПС 2000 при производстве рулонного проката CORDIS

Номер клетки	Номер прохода	H_0 , мм	H_1 , мм	ΔH , мм	N , кВт	$P_{дон}$, МН	$N_{дон}$, кВт
Клеть №1	1	250,00	171,00	77,00	7279	23,54	5000
Клеть №2	2	171,00	132,00	41,00	4607	32,36	5000

Клеть №3	3	132,00	89,90	42,10	6909	31,38	12600
Клеть №4	4	89,90	55,30	34,60	9640	32,36	12600
Клеть №5	5	55,30	40,00	15,30	4143	32,36	12000
Клеть №6	6	40,00	27,00	13,00	3676	23,54	11400
Клеть №7	7	27,00	19,00	8,00	6732	32,36	11400
Клеть №8	8	19,00	14,50	4,50	4819	31,38	11400
Клеть №9	9	14,50	11,74	2,76	4875	32,36	11400
Клеть №10	10	11,74	9,86	1,88	4248	32,36	11400
Клеть №11	11	9,86	8,86	1,00	2562	23,54	11400
Клеть №12	12	8,80	8,00	0,80	2499	32,36	8500

Исследование распределения обжатий в проходах черновых и чистовых клетей НШПС 2000 подробно представлено на рисунке 5.19. Рисунок 5.20 показывает расчетные данные по температуре на различных этапах прокатки, включая вход и выход из клетей НШПС 2000, с использованием столбчатых диаграмм.

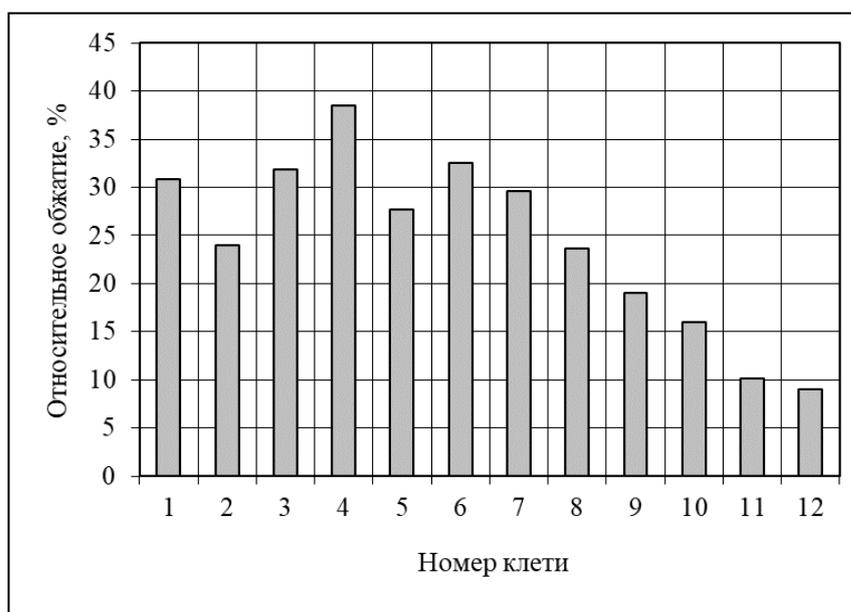


Рисунок 5.19 – Предлагаемый деформационный режим прокатки в соответствии с разработанной технологией по клетям НШПС 2000 [ε],%

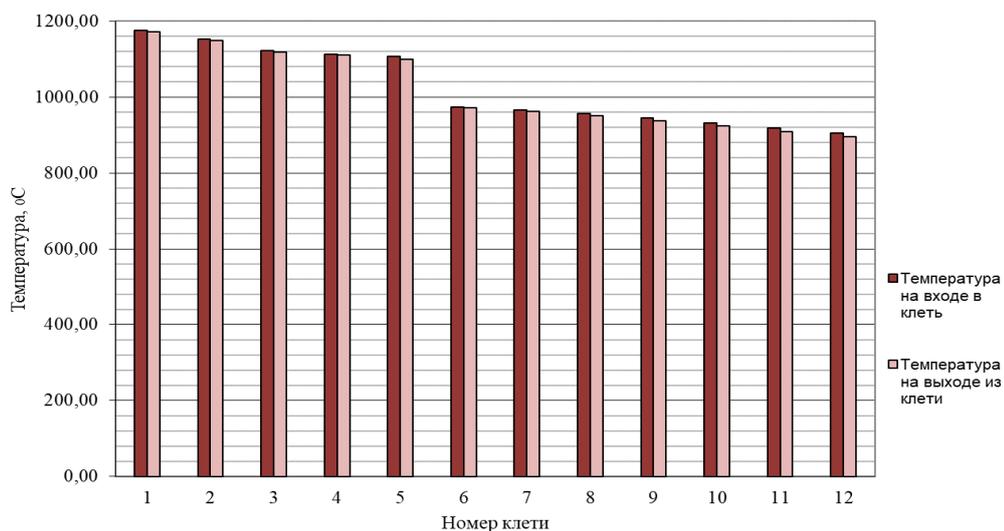


Рисунок 5.20 – Температурный режим по клетям НППС 2000

В результате проведенного расчета ЭСП процесса получения рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкостью расчетная температура конца прокатки составила 895 °С. На рисунках 5.21-5.23 представлен детальный сравнительный анализ между расчетными и фактическими значениями ключевых энергосиловых параметров, включая мощность двигателей, момент и усилия прокатки.

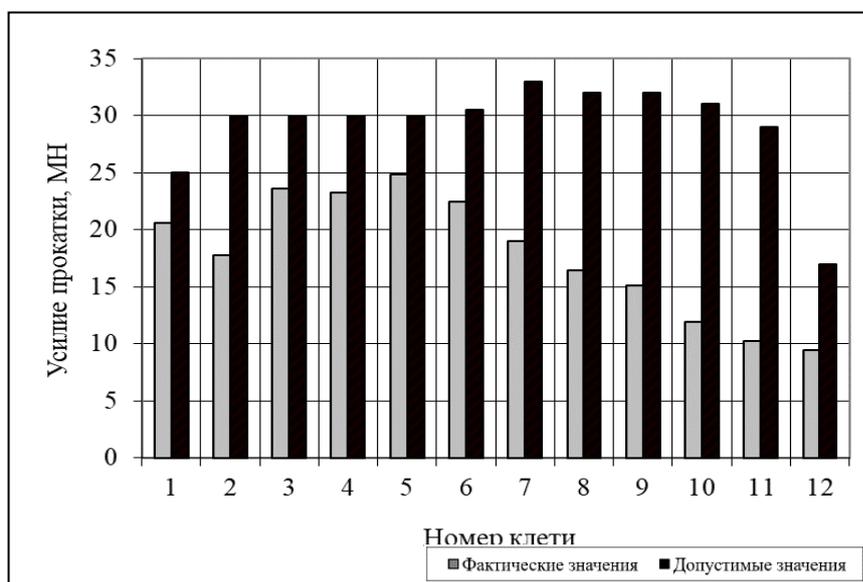


Рисунок 5.21 – Распределение усилия прокатки по клетям НППС 2000



Рисунок 5.22 – Распределение значений мощности на валу двигателя по клетям НППС 2000

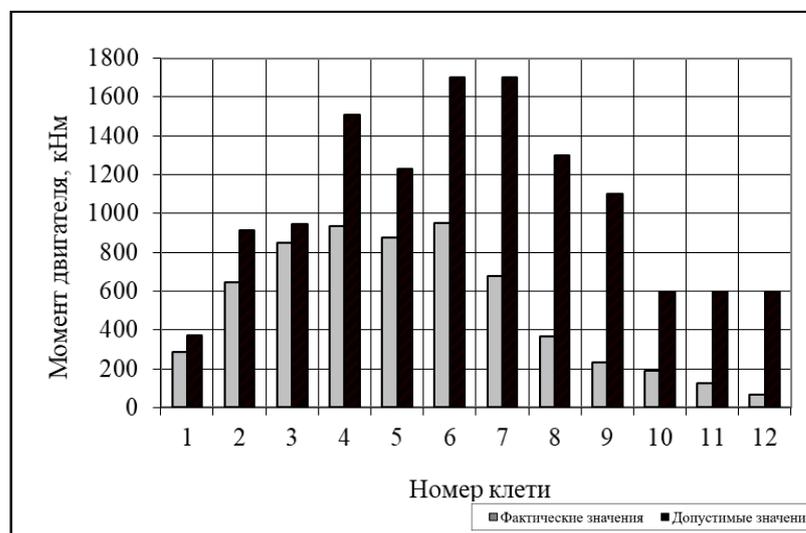


Рисунок 5.23 – Момент двигателя по клетям НППС 2000

Установлено, что при внедрении на НППС 2000 технологии производства рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкостью расчетные значения относительных обжатий по проходам могут изменяться от 30% до 100% от их допустимой величины. При этом для чистовой группы клетей усилия прокатки изменяются от 60% в первых проходах до 30% в последних проходах от их допустимой величины. Мощность на валу двигателя составляет около 95% в первых клетях черновой группы, при этом в клетях чистовой группы составляет от 60% до 20% от ее допустимой величины.

5.6 Выводы по главе

На основе анализа основных характеристик термокинетических диаграмм установлена возможность получения целевых структур в условиях НШПС 2000. Технологические возможности НШПС 2000 позволяют реализовать нужные режимы охлаждения экспериментальных составов сталей.

Исследования экспериментальных образцов рулонного проката, полученных в лабораторных условиях, подтвердили возможность получения эксплуатационных свойств, соответствующих уровню рулонного проката класса прочности K52. Показатели скорости общей коррозии и стойкости к водородному растрескиванию исследуемых образцов соответствуют требованиям, предъявляемым к рассматриваемому виду продукции. Анализ структурно-фазовых характеристик проката подтверждает наличие мелкозернистой двухфазной структуры: феррито-перлитной и феррито-бейнитной.

Предложены режимы контролируемой прокатки низколегированных сталей рассматриваемого сортамента стали. Для этого рассмотрен процесс формирования сдаточных характеристик рулонного проката на НШПС 2000. Определены режимы нагрева слэбов и их прокатки в черновой и чистовой группах клетей, регламентирована температура начала чистовой прокатки и окончания прокатки, которые можно рекомендовать для производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000. Представлен анализ структурных факторов упрочнения низколегированной малоуглеродистой трубной стали, формируемых легированием и микролегированием, а также режимами прокатки.

В ходе моделирования производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью проведено предварительное определение оптимальных температурно-скоростных и деформационных режимов прокатки и охлаждения проката данного сортамента. В ходе проведенных исследований с использованием закаочно-деформационного дилатометра DIL 805 A/D получена термокинетическая диаграмма разработанного химического состава стали CORDIS (07XHD).

Определены следующие оптимальные температурно-скоростные и деформационные режимы прокатки и охлаждения для производства рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкости на НШПС 2000 ПАО «Северсталь», а именно: нагрев НЛЗ перед черновой прокаткой до температуры 1200-1280°C; черновую прокатку заготовки произвести при величине единичного относительного обжатия в первом проходе не менее 30% и не менее 20% в последнем проходе с обеспечением толщины подката, равной 5,5-7,5 толщины готовой полосы; чистовую прокатку произвести при величине единичного

относительного обжатия в первом проходе не менее 30% и не более 10% в последнем проходе; температуру конца чистовой прокатки обеспечить 950-970°C; смотка в рулон при температуре 520-555°C [130].

Рассчитанный деформационный и температурный режимы удовлетворяют предусмотренным ограничениям по оборудованию и предложенной технологии производства низколегированной трубной стали, энергосиловые параметры прокатки не превышают номинальных значений.

ГЛАВА 6 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА РУЛОННОГО ПРОКАТА С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Проведение промышленных и опытно-промышленных испытаний усовершенствованной технологии является важным этапом процесса его производства по нескольким причинам. Они позволяют оценить качество и соответствие рулонного проката требованиям и стандартам. В процессе испытаний проводится проверка механических свойств (прочность, пластичность и пр.), геометрических параметров (толщина, ширина, длина) и других характеристик, выявляются дефекты, трещины и другие недостатки, которые могут повлиять на качество и применение продукции. Это помогает предотвратить возможные проблемы и несоответствие ожиданиям потребителей.

На основе результатов испытаний можно определить оптимальные параметры обработки, режимы нагрева и охлаждения, параметры прокатки и другие факторы, которые могут повлиять на качество и характеристики продукции. Это позволяет производителям снизить затраты на производство и повысить эффективность процесса.

В данной главе представлены также результаты промышленного опробования и внедрения разработок на ПАО «Северсталь». В рамках реализации разработанного рулонного проката проведены опытно-промысловые испытания на нефтесборах Урманского месторождения ООО «Газпромнефть-Восток», трубопроводах Западно-Суторминского месторождения ООО «Газпромнефть Муравленко», Большетирского месторождения ООО «Иркутская нефтяная компания».

6.1 Освоение на НШПС 2000 ПАО «Северсталь» промышленного производства рулонного проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкости

Предложенные технологические режимы были использованы при производстве рулонного проката CORDIS их стали марки 07ХНД с повышенной коррозионной стойкостью класса прочности К52 в производственных условиях НШПС 2000 ПАО «Северсталь». В кислородно-конвертерном производстве были произведены опытно-промышленные плавки, химический состав которых представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав опытно-промышленных плавок, выплавленных в ККЦ ПАО «Северсталь»

Плав-ка	Класс прочно-сти	Содержание элементов, масс. %													Углеродный эквивалент $C_{экв}$
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb	Mo	
280153	K52	0,06	0,25	0,57	0,006	0,001	0,67	0,19	0,43	0,03	0,016	0,003	0,019	0,003	0,33
189109	K52	0,05	0,21	0,58	0,009	0,002	0,64	0,21	0,44	0,02	0,014	0,004	0,021	0,012	0,32
287174	K52	0,05	0,26	0,57	0,007	0,001	0,64	0,19	0,44	0,029	0,018	0,002	0,018	0,006	0,32

Полученные непрерывнолитые заготовки были прокатаны на НШПС 2000 в соответствии с рекомендованными температурно-скоростными и деформационными режимами. Данные по режимам прокатки для 23 рулонов представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Температурные и деформационные параметры горячей прокатки в производственных условиях НШПС 2000 рулонного проката из стали 07ХНД класса прочности K52

Плав-ка	Номер рулона	Т-ра нагрева заготовки, °C	Т-ра конца черновой прокатки, °C	Толщина подката после черновой прокатки, мм	Т-ра начала чистовой прокатки, °C	Т-ра конца чистовой прокатки, °C	Т-ра смотки, °C	Толщина проката, мм	Вес рулона, т
280153	2381901	1245	1096	40	955	892	559	8	28,72
	1360801	1230	1107	40	930	848	513	8	27,97
	6259401	1232	1077	40	995	928	504	8	19,26
287174	1722201	1248	1100	40	970	883	513	8	19,85
	1117101	1250	1095	39	990	902	491	12	21,2
	1419701	1240	1041	45	965	858	528	12	18,71
	1117201	1238	1025	45	962	883	437	12	18,77
	1852901	1248	1082	40	962	890	510	8	19,76
	1852902	1240	1080	40	961	890	500	8	19,72
	1852904	1235	1075	40	957	888	505	8	19,71
	1852905	1242	1092	40	970	900	508	8	19,91
	1894401	1248	1092	40	975	876	521	8	19,91
	1894402	1237	1078	40	976	876	539	8	19,69
189109	2137601	1250	1099	40	968	889	596	8	21,29

21376 02	1245	1081	40	954	886	494	8	21,16
21376 03	1238	1085	40	963	890	496	8	21,31
21376 04	1225	1082	40	950	891	590	8	21,28
21376 05	1220	1090	39	956	892	585	8	21,18
21376 06	1222	1095	40	950	893	588	8	21,16
21376 07	1235	1100	40	964	901	570	8	21,2
21376 08	1220	1103	41	963	898	565	8	21,19
21376 09	1232	1100	40	975	902	585	8	21,24
21376 10	1234	1072	40	973	891	580	8	21,24
ИТОГО								485,43

Полученная структура промышленных образцов проката характеризуется содержанием феррита 95 – 96 % и перлита 4 – 5 % (рисунок 6.1) с зерном феррита 9-11 балл.

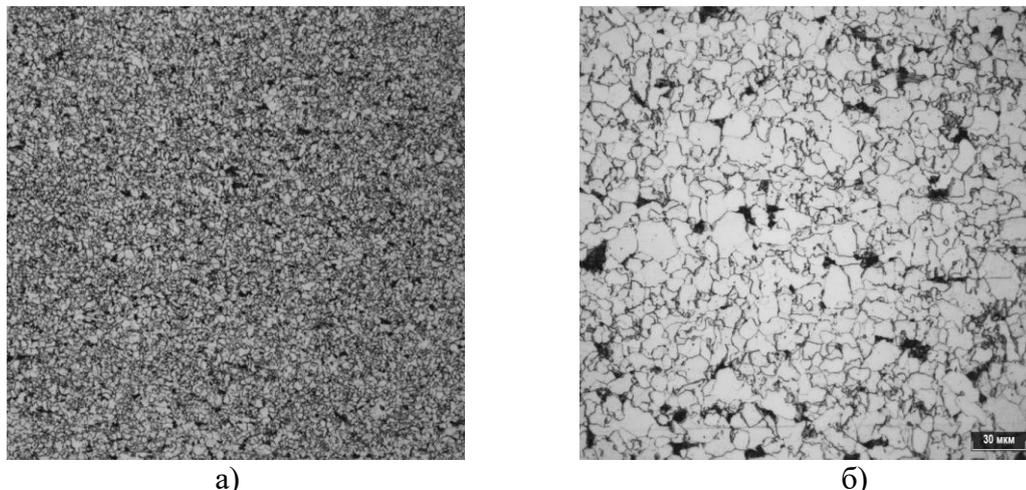


Рисунок 6.1 – Микроструктура промышленного рулонного проката CORDIS (07ХНД) класса прочности К52: а) $\times 200$; б) $\times 500$

Анализ механических свойств промышленных образцов рулонного проката CORDIS (07ХНД) класса прочности К52, полученных в производственных условиях НШПС 2000 показал, что величина прочностных характеристик для рассматриваемых рулонов изменяется в допустимых пределах (рисунки 6.2 и 6.3). При этом относительное удлинение на всех рулонах превышает минимально допустимые для данного сортамента значение этого параметра $\delta = 23\%$ (рисунок 6.4).

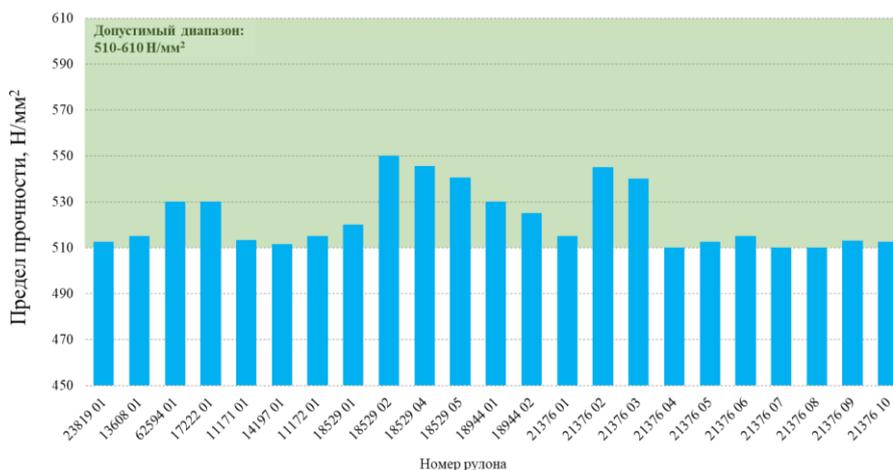


Рисунок 6.2 – Распределение значений временного сопротивления разрыву для рулонного проката CORDIS (07ХНД), полученных в производственных условиях

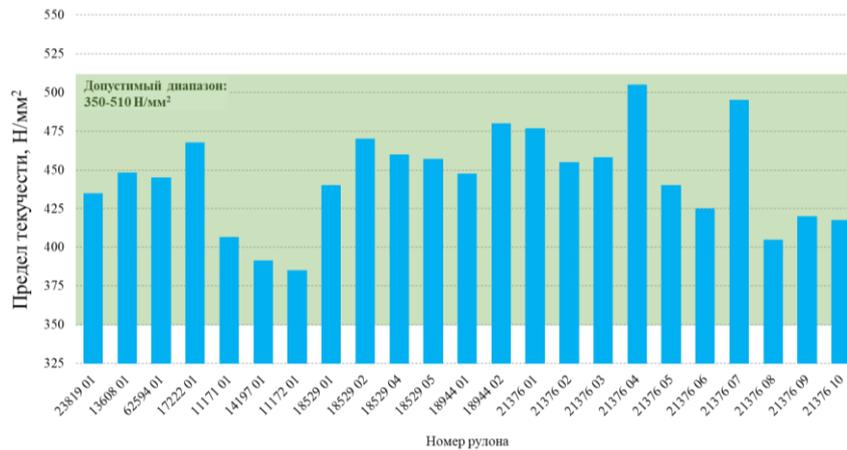


Рисунок 6.3 – Распределение значений предела текучести для рулонного проката CORDIS (07XHD), полученных в производственных условиях

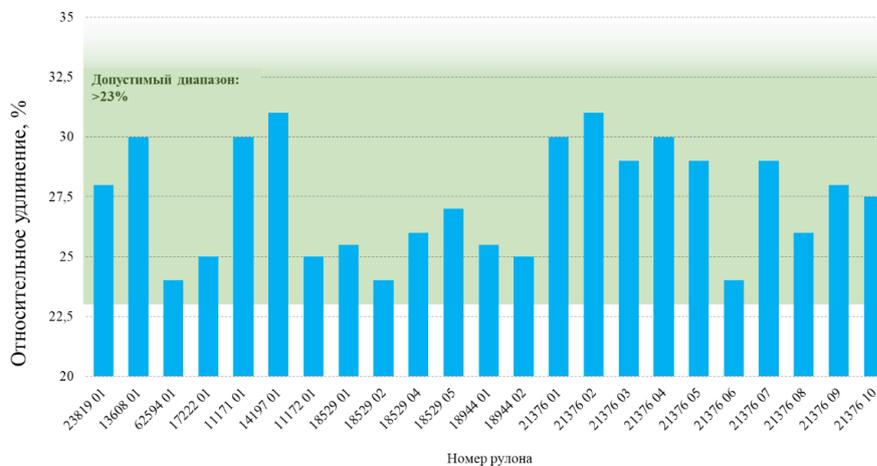


Рисунок 6.4 – Распределение значений относительного удлинения рулонного проката CORDIS (07XHD), полученных в производственных условиях

Значения скорости общей и локальной коррозии превышают значения скоростей коррозии для сталей рассматриваемого сортамента (рисунок 6.5, 6.6)

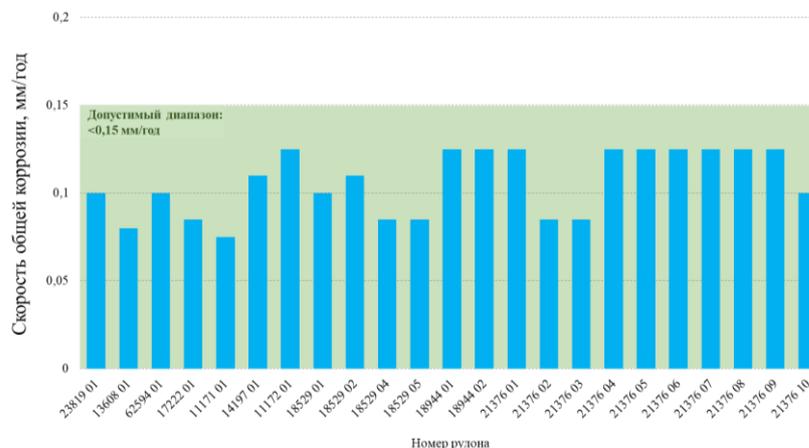


Рисунок 6.5 – Распределение значений скорости общей коррозии рулонного проката CORDIS (07XHD), полученных в производственных условиях

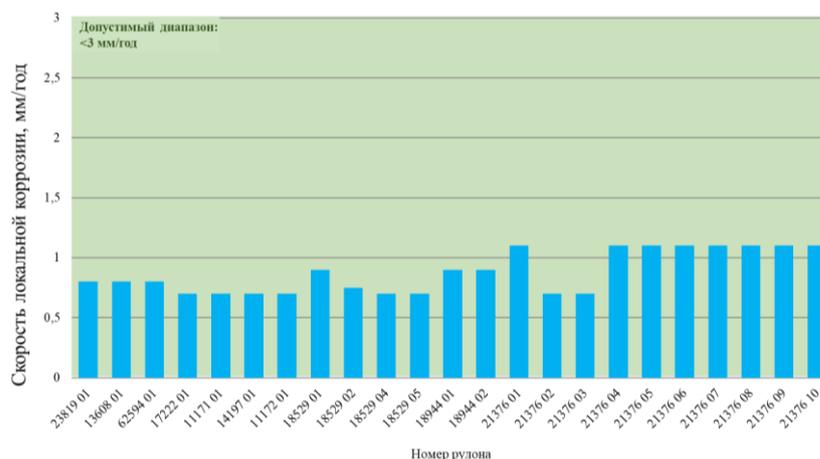


Рисунок 6.6 – Распределение значений скорости локальной коррозии рулонного проката CORDIS (07XHD), полученных в производственных условиях

Для рассматриваемого сортамента проката, предназначенного для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб, основными характеристиками хладостойкости являются также ударная вязкость при отрицательной температуре испытания -40°C (KCV_{-40}) и доля вязкой составляющей в изломе образцов KCV_{-50} при отрицательной температуре испытания -50°C . Полученные значения ударной вязкости KCV_{-40} , опытных образцов рулонного проката существенно превышают минимальное допустимое значение 150 Дж/см^2 (рисунок 6.7). Это позволяет считать, что предложенная технология обеспечивает высокий уровень хладостойкости проката рассматриваемого класса.



Рисунок 6.7 – Распределение значений низкотемпературной ударной вязкости для рулонного проката CORDIS (07XHD)

Опыт показывает, что наиболее значимое влияние на механические и эксплуатационные свойства проката оказывает температура смотки рулонов. Зависимость хладостойкости рулонного проката CORDIS (07XHD) от температуры смотки рулонов

приведена на рисунках 6.8 и 6.9. Изменение значений механических характеристик стали определяется прежде всего изменением структуры. При температуре конца чистовой прокатки ($T_{к.п.}$) ниже 880 °С, скорости ламинарного охлаждения в интервале температур «конец прокатки-смотка» может быть недостаточно для получения требуемого уровня прочностных характеристик (рисунок 6.8).

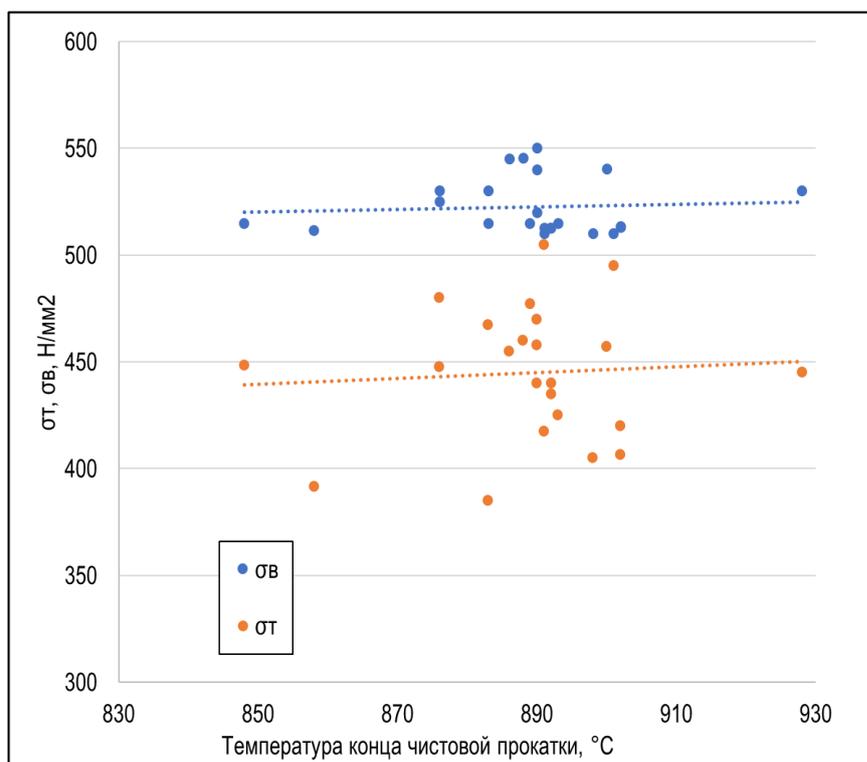


Рисунок 6.8 – Влияние температуры конца чистовой прокатки $T_{к.п.}$ на прочностные свойства рулонного проката рулонного проката CORDIS (07XHD)

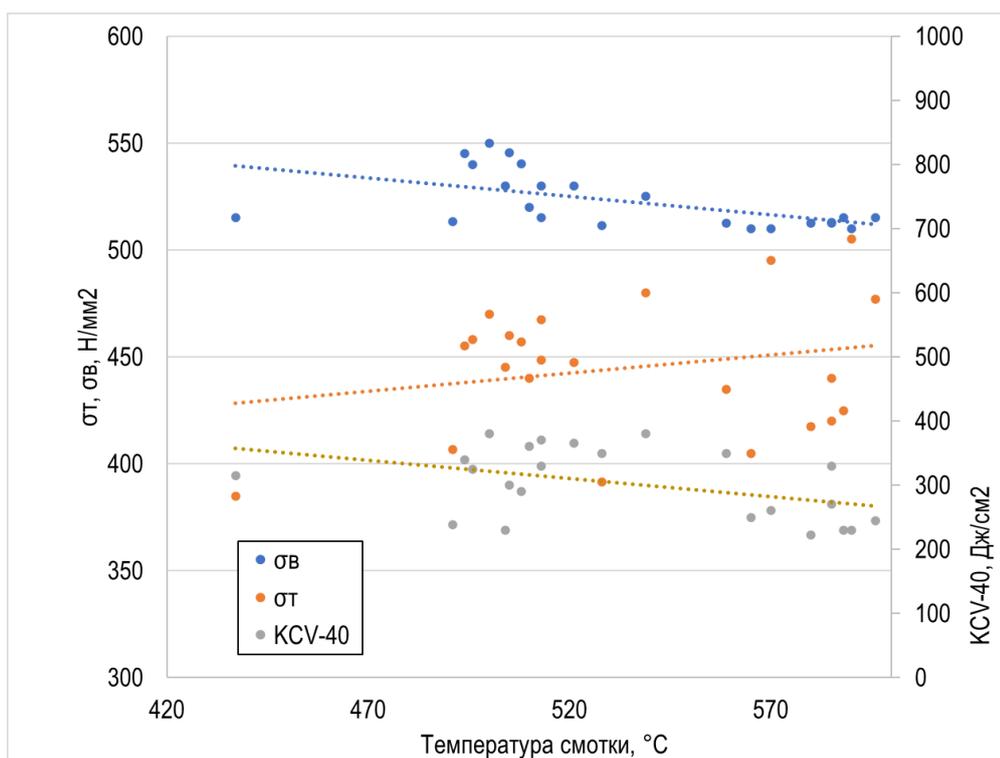


Рисунок 6.9 – Влияние температуры скотки $T_{см}$ на прочностные свойства и хладостойкость рулонного проката рулонного проката CORDIS (07ХНД)

При повышении температуры скотки временное сопротивление разрыву монотонно уменьшается с одновременным повышением пластических характеристик (рисунок 6.9). Ламинарное охлаждение полосы до температуры ниже $T_{см} = 580$ °C не обеспечивает достаточно высокого уровня коррозионной стойкости и низкотемпературной вязкости ввиду слишком высокого содержания бейнитной составляющей. В то же время при температуре скотки выше $T_{см} = 670$ °C может иметь место также недостаточный уровень прочностных характеристик проката.

Хладостойкость стали (рисунок 6.9) слабо зависит от $T_{см}$ в интервале 500 – 590 °C, но при этом превышает минимально допустимые значения (150 Дж/см²) данного параметра для всех исследованных промышленных образцов проката.

Полученные опытно-промышленные результаты подтвердили правильность разработанных технических решений в части выбора допустимых значений технологических режимов производства низколегированных рулонных полос, обеспечивающих получение требуемых механических характеристик проката класса прочности K52 и также повышенной коррозионной стойкости.

6.2 Опытнo-промысловые испытания разработанного проката

Фактическую коррозионную стойкость трубных сталей целесообразно оценивать непосредственно в условиях их эксплуатации. При оценке стойкости трубопровода к основным видам коррозии на действующих нефтепромыслах необходимо учитывать физическое состояние и химический состав транспортируемой водонефтяной смеси, то есть оценивать водородный показатель (рН), содержание сероводорода или углекислого газа, минерализацию воды, содержание коррозионно-активных компонентов. Это повышает достоверность полученной оценки и результатов.

Опытнo-промысловые испытания ООО «Газпромнефть-Восток» Урманское м/р

В соответствии с «Программой по проведению опытнo-промысловых испытаний (ОПИ)» ООО «Газпромнефть-Восток» в 2018-2020 гг. на полигоне испытаний Урманского месторождения нефтесборный трубопровод «Куст 4 - УДР УПН Урманского м/р» были проведены промысловые испытания образцов-свидетелей коррозии (ОСК) и катушек из нефтепроводных труб, изготовленных из рулонного проката CORDIS (07XНД).

В соответствии с Программой ОПИ было предусмотрено два этапа проведения испытаний: 1 этап - проведение испытаний ОСК из стали марки 07XНД, период 07.08.2018г.- 16.11.2018г; 2 этап - проведение байпасных испытаний катушек из стали марки 07XНД, период 16.11.2018г.-13.07.2020г.

Агрессивность транспортируемого флюида по нефтесборному трубопроводу «Куст № 4 – УДР УПН Урманского м/р» (общая минерализация 50215 мг/дм³), по классификации сред согласно ТТР-01.02.04-04 «Типовые технические решения при проектировании и строительстве нефтесборных сетей» соответствует высокоагрессивной (таблица 6.4) [131].

Таблица 6.4 – Характеристика эксплуатационной среды нефтепровода «Куст №4 - УДР УПН Урманского м/р»

Q _{жс} , м ³ /сут	Q _н , т/сут	Воды, %	Р, атм	Температура, °С	Плотность воды, г/см ³	рН, воды	Минеральный состав закачиваемой воды, мг/дм ³						КВЧ мг/дм ³
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Общая жесткость мг.экв/дм ³	
104731	17,8- 39,7	80- 93,7	610	30	1017	7,2	1628,52 81,26	110,9 9,12	16753,2 728,4	28759,05 810,11	528,65 8,67	90,4	236

При измерении скорости коррозии гравиметрическим методом образцы-свидетели коррозии (купоны) используются в качестве основного инструмента. Образцы-свидетели коррозии ОСК обычно изготавливаются из стали того же качества, что и трубопроводная сталь, в которой установлен узел контроля коррозии (УКК). Гравиметрические кассеты (контрольная и экспериментальная) были установлены одновременно на двух участках УКК № 4/1 и УКК № 4/2 трубопровода, связывающего «Куст №4» с УДР УПН Урманского месторождения. Основные обозначения установленных ОСК приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – График установки кассет с ОСК на полигоне испытаний Урманского месторождения

Номер УКК	Марка стали контрольного ОСК	Номер УКК	Марка стали экспериментального ОСК
Экспозиция 1-ого месяца*			
4/1	20	4/2	07ХНД (Северкор)
Экспозиция 2-ого месяца*			
4/1	13 ХФА	4/2	07ХНД (Северкор)
Экспозиция 3-ого месяца*			
4/1	13 ХФА	4/2	07ХНД (Северкор)
Экспозиция 4-ого месяца*			
4/1	13 ХФА	4/2	07ХНД (Северкор)

*- срок между экспозициями 21 сутки

Результаты испытания образцов-свидетелей коррозии из исследуемых сталей представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Результаты испытаний ОСК на полигоне испытаний Урманского месторождения «Куст №4 - УДР УПН Урманского м/р» [131]

№ОСК	Дата установки	Дата извлечения	Сутки	Часы	Скорость коррозии, мм/год
1 экспозиция Куст 3 Урманского м/р					
Сталь 20	07.08.2018	28.08.2018	21	504	0,1093
07ХНД	07.08.2018	28.08.2018	21	504	0,0728
2 экспозиция Куст 3 Урманского м/р					
13ХФА	28.08.2018	19.09.2018	22	528	1,6179
07ХНД	28.08.2018	19.09.2018	22	528	0,586
3 экспозиция Куст 3 Урманского м/р					
13ХФА	19.09.2018	10.10.2018	21	504	0,9566
07ХНД	19.09.2018	10.10.2018	21	504	0,3975
4 экспозиция Куст 3 Урманского м/р					
13ХФА	10.10.2018	31.10.2018	21	504	0,4413
07ХНД	10.10.2018	31.10.2018	21	504	0,1572

Анализ результатов опытно-промышленных испытаний ОСК показал, что стойкость ОСК из стали 07ХНД к протекающим коррозионным процессам выше в сравнении с ОСК из сталей ст20 и 13ХФА, при этом принятая скорость коррозии стали 07ХНД ниже на 33,6 % в сравнении со ст. 20 (по результатам замеров). Установлено также, что скорость коррозии за период испытания образца из стали 07ХНД меньше на 62,2 % в сравнении с образцом из стали 13ХФА (по результатам замеров).

В рамках второго этапа ОПИ из предоставленных патрубков из экспериментальной стали 07ХНД (рулонный прокат CORDIS) ООО «Газпромнефть-Восток» изготовило две катушки: катушка № 2 и катушка № 4. В качестве образцов для сравнения были предоставлены патрубки из стали марки 20 (катушка № 3) и катушка из стали 13ХФА (катушка № 5). На рисунке 6.10 представлена технологическая схема крепления катушек на байпасном стенде трубопровода нефтесборного «Куст №4 - УДР УПН Урманского м/р». Общий вид трубопровода с байпасной испытательной системой приведен на рисунке 6.11.

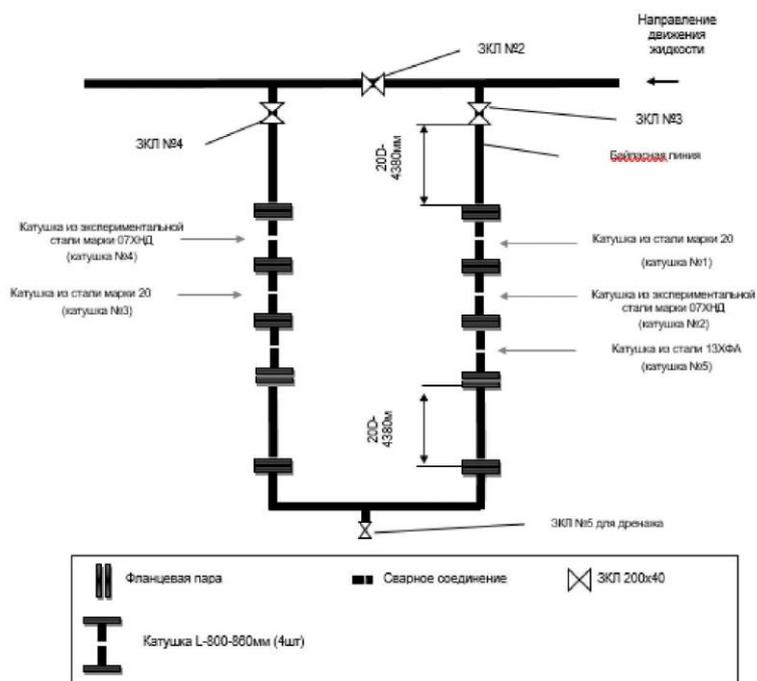


Рисунок 6.10 – Технологическая схема крепления катушек на полигоне испытаний Урманского месторождения «Куст №4 - УДР УПН Урманского м/р»

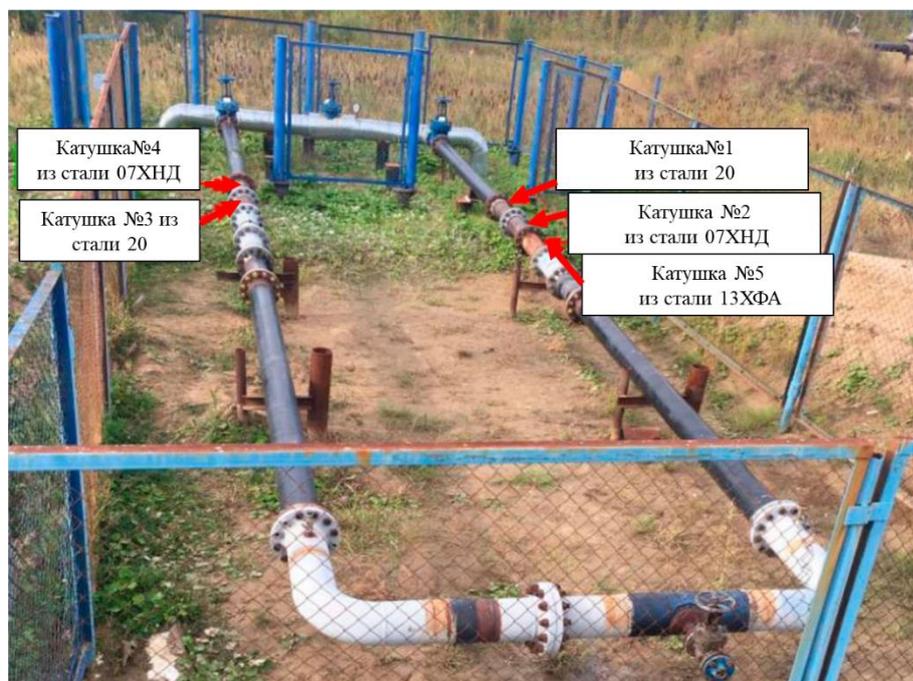


Рисунок 6.11 – Общий вид байпасного испытательного стенда с установленными катушками

Общий период 2 этапа опытно-промысловых испытаний составил 605 суток. По завершению 2-ого этапа ОПИ катушки (экспериментальные + катушки сравнения) были демонтированы, а также были проведены физико-механические и металлографические исследования. Для всех испытанных образцов была измерена толщина стенки в районе глубочайшего дефекта при известной номинальной (заводской) толщине. Общий вид катушек после испытаний представлен на рисунке 6.12-6.14. Результаты измерений и рассчитанная средняя скорость коррозии для катушек представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Результаты испытаний катушек на байпасном стенде трубопровода Урманского месторождения «Куст №4 - УДР УПН Урманского м/р» [131].

Катушка	Период испытания	Величина глубочайшего дефекта, мм	Принятая скорость коррозии, мм/год
Ст20 (1 катушка)	605 дней	1,2	1,2
Ст20 (2 катушка)	605 дней	1,8	1,8
07ХНД (1 катушка)	605 дней	0,3	0,3
07ХНД (2 катушка)	605 дней	0,2	0,2
13ХФА	605 дней	0,7	0,7



Общий вид (нижняя образующая)

По направлению потока

Рисунок 6.12 – Общий вид катушек из стали 20



Общий вид (нижняя образующая)



По направлению потока

Рисунок 6.13 – Общий вид катушки из стали 07ХНД (Северкор)



Рисунок 6.14 – Общий вид катушки из стали 13ХФА

Таким образом, наименьшую скорость коррозии показали катушки из стали 07ХНД: 0,2 мм и 0,3 мм/год. По предварительным экспертным оценкам стоимость новой марки стали 07ХНД будет ниже на 10% по сравнению со стоимостью прямого аналога - стали 13ХФА. По результатам второго этапа испытаний рабочей группой ООО «Газпромнефть-Восток» было рекомендовано сталь 07ХНД включить в реестр применяемых ПАО «Газпром нефть» низколегированных коррозионностойких сталей с содержанием хрома 0,5-1,2%, с отнесением к группе 4 согласно ТТТ-01.02.04-01 «Типовые технические требования на изготовление и поставку трубной продукции» [131].

Опытно-промысловые испытания БКНС 1000 Кокуйского месторождения ЦДНГ-10 ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ»

С целью оценки применения труб из проката CORDIS (07ХНД) на действующих нефтесборных пунктах различных месторождений Западной Сибири были организованы опытно-промысловые испытания на байпасных линиях трубопроводов. Для проведения коррозионных испытаний в натуральных условиях нефтепромыслов в ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ» в 2018 году была разработана «Программа проведения байпасных испытаний образцов нефтепроводных труб из экспериментальной стали «Северкор* (CORDIS)». В 2019-2020 гг. на байпасной линии водовода БКНС 1000 Кокуйского месторождения проводились опытно-промышленные испытания натуральных образцов прямошовных труб (катушек) 159x8мм из проката 07ХНД класса прочности К52 производства ПАО «Северсталь».

Указанный водовод системы поддержания пластового давления характеризуется крайне сложными условиями эксплуатации: транспортировка минерализованной воды, повышенное давление и т.п. Физико-химические характеристики подтоварной воды, транспортируемой через указанные трубопроводы, представлен в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Солевой состав подтоварной воды, транспортируемой по водоводу БКНС-1000 Кокуйского месторождения.

Даты отбора проб	рН	Плотность, г/см ³	Общая минерализация, г/л	Содержание ионов, мг/л					
				НСО ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺
22.08.2018	5,87	1,123	211,34	280,6	583,8	127620	7414,8	2551,5	72886
13.09.2019	6,2	1,096	210,56	200,8	550,0	125990	11543	2407,0	69871

* старое наименование торговой марки, ныне CORDIS (с 10.11.2020г.)

Состав транспортируемой водной смеси на данном байпасе достаточно агрессивный. Подтоварная вода системы ППД по классификации Сулина относится к хлоркальциевому типу (отношение суммы миллиграмм-эквивалентов ионов щелочных металлов (натрия и калия) к миллиграмм-эквиваленту хлорид-ионов меньше 1), к разряду рассолов (содержание солей – свыше 50 г/л). Высокое содержание в воде хлорид-ионов способствует проявлениям локальных форм коррозии (язвы, питтинги).

По окончании 1 года испытаний на внутренней поверхности трубы сформировался трудноудаляемый осадок, представляющий смесь органических соединений и продуктов коррозии. Данный слой обеспечивал отсутствие прямого контакта агрессивной водной смеси с металлом катушки. После удаления осадка, сформировавшегося в процессе эксплуатации, было обнаружено, что внутренняя поверхность ровная, сварной шов практически сохранился в исходном состоянии (рисунок 6.15).



Рисунок 6.15 – Внутренняя поверхность трубы после эксплуатации в байпасе в течение года, очищенная от налета в зоне сварного шва.

Явно выраженных коррозионных язв на внутренней поверхности трубы не обнаружено (рисунок 6.16). Если принять обнаруженные неровности за локальное коррозионное поражение, то скорость коррозии составит 0,008 мм/год, что фактически меньше глубины неровностей, образующихся при прокате. Анализ микроструктуры прикромочной зоны внутренней поверхности трубы показывает практически полное отсутствие серьезных коррозионных поражений ее поверхности и внедрения коррозионных язв в межзеренную структуру (рисунок 6.17).



Рисунок 6.16 – Микронеровности на внутренней поверхности трубы, соответствующих коррозионному износу

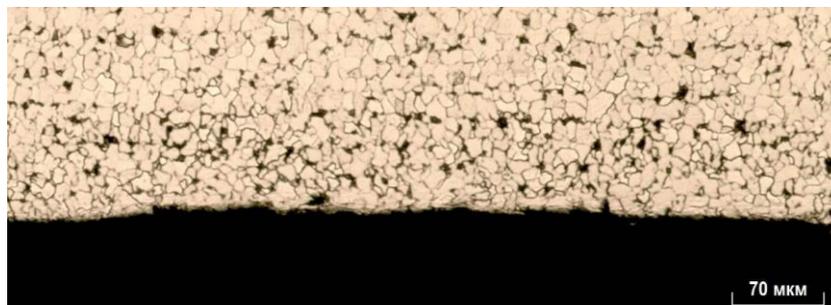


Рисунок 6.17 – Микроструктура прикромочной зоны внутренней поверхности трубы

Дальнейшая эксплуатация данного трубопровода еще в течение года привела к растрескиванию данного слоя, в местах контакта был запущен процесс катодно-анодной электрохимической реакции, который способствовал образованию коррозионных поражений по типу язвенной и ручейковой коррозии (Рисунок 6.18).



Рисунок 6.18 – Внутренняя поверхность трубы после 2 лет эксплуатации в байпасе

При этом отмечен повышенный инкубационный период аутокаталитической реакции (начала активного процесса коррозионных поражений) – более 1 года, о чем свидетельствуют результаты годичных опытно-промышленных испытаний (глубина коррозионного дефекта не превысила глубину дефектов производства рулонного проката).

С учетом глубины коррозионного поражения (2,3 мм) и времени эксплуатации (736 суток) скорость язвенной коррозии трубы из ст.07ХНД в подтоварной воде УППН «Кокуй» ($\text{pH}=6,65$, $[\text{Cl}^-] = 104932 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{H}_2\text{S}] = 18 \text{ мг/дм}^3$) составила 1,14 мм/год. Зона сварного шва показала высокую коррозионную стойкость. Следует учитывать, что по результатам аналогичных испытаний на данном байпасе катушек из стали 13ХФА была получена в два раза более высокая скорость локальной коррозии – 2,26 мм/год. Таким образом, сталь

07ХНД представляется достаточно конкурентоспособной продукцией по сравнению с рядовыми марками трубных сталей, что обуславливает целесообразность его применения.

*Опытно-промысловые испытания ООО «Иркутская нефтяная компания»
Большетирское м/р*

В период 06.04.2019-18.09.2020 (531 сутки) были проведены испытания электросварной прямошовной трубы Ø114x5мм марки CORDIS класса прочности K52 из низколегированной малоуглеродистой стали 07ХНД в составе байпасной линии нефтесбора Большетирского месторождения ООО «Иркутская нефтяная компания». Схема установки катушки в участок байпасной линии представлен на рисунке 6.19.



Рисунок 6.19 – Схема установки испытываемых образцов на скважине Вт_004 Большетирского месторождения

Физико-химические характеристики транспортируемой жидкости в период эксплуатации байпаса в трубопроводе системы нефтесбора Большетирского месторождения приведены в таблице 6.9.

При системе классификации нефтепромысловых сред по степени агрессивности и коррозионной активности транспортируемая жидкость относится к высококоррозионным – общая минерализация свыше 100 г/л, одновременное присутствие сероводорода, углекислого газа и хлорид-ионов.

Таблица 6.9 – Состав транспортируемой жидкости по трубопроводу системы нефтесбора Большетирского месторождения (данные ООО «ИНК»)

Привязка к системе нефтесбора	Скважина	Дата отбора	рН	НСО ³⁻ , г/л	Сl ⁻ , г/л	SO ₂ ³⁻ , г/л	Ca ³⁺ , г/л	Mg ³⁺ , г/л	Na ⁺ +K ⁺ , г/л	Минерализация, г/л
КП-4	173	22.09.2019	-	1,0	220,7	0,1	90,2	18,2	5,7	335,9
		21.09.2019	3,7	0,5	213,6	0,1	85,2	9,4	23,6	332,3
		07.09.2019	3,4	0,0	241,9	0,1	101,0	16,4	10,1	369,6
		04.09.2019	2,6	0,1	262,3	0,2	123,7	3,0	22,5	411,9

Вид образца трубы после эксплуатации в течение 531 суток представлен на рисунке 6.20 а,б. Образец содержит фланец и фрагмент трубы.



а)



б)

Рисунок 6.20 – Катущка 07ХНД после опытно-промысловых испытаний: а) внешний вид катущки 07ХНД с фланцем; б) внутренняя поверхность нижней образующей трубы

Для дальнейших исследований поверхность трубы была зачищена от осадка. Визуальный осмотр показал, что поверхность трубы ровная, сварной шов сохранился практически без изменений. На поверхности трубы обнаружена общая неравномерная и локальная коррозия с образованием многочисленных мелких язв (рисунок 6.21). При этом единичных глубоких коррозионных язв на внутренней поверхности трубы не обнаружено.



Рисунок 6.21 – Нижняя образующая трубы после зачистки

Наиболее интенсивному поражению подверглась поверхность трубы по нижней образующей на участке. Минимальная толщина стенки трубы на данном участке составляет 4,837 мм. С учетом исходной толщины стенки трубы 5,0 мм (данные ПАО «Северсталь») замер толщины трубы вблизи коррозионной язвы показал значение 5,007 мм. Исходя из этого, максимальная глубина коррозионного поражения на данном участке составляет 0,170 мм (рисунок 6.22).

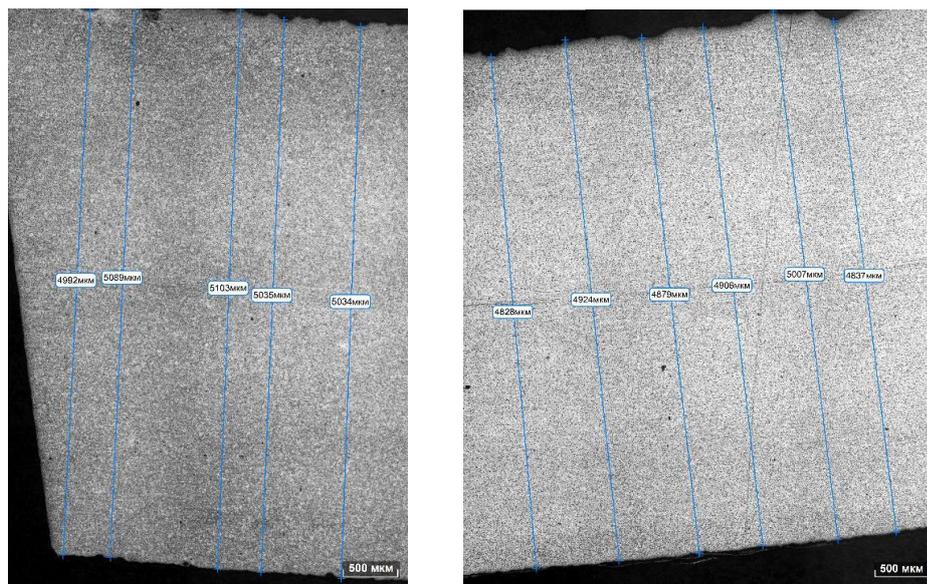


Рисунок 6.22 – Измерение толщины металла трубы

Скорость общей коррозии катушки из стали 07ХНД не превышает 0,1 мм/год (среднее значение по десяти участкам замера толщины стенки трубы – 0,034 мм).

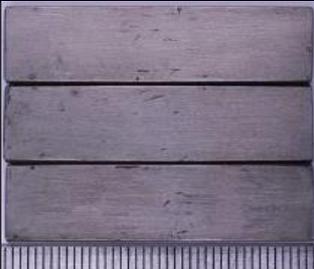
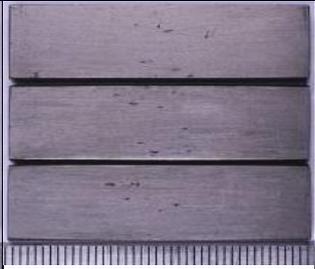
Дополнительно металл трубы был исследован на стойкость к водородному растрескиванию по стандарту NACE TM 0284 [17]. Для этого были изготовлены продольные образцы из данного фрагмента трубы, которые выдерживались в H₂S-содержащей среде в течение 96 часов. После испытаний образцы были проанализированы с помощью оптической микроскопии («Olympus» марки «GX51») на наличие трещин водородного растрескивания по методике указанного стандарта (таблица 6.10).

Таблица 6.10 – Результаты испытаний на стойкость к водородному растрескиванию

Марка стали	Сортамент, мм	Маркировка (испытываемая область)	Вид ТО/ ТМО	Величина коэффициентов длины и толщины трещин водородного растрескивания по NACE TM0284	
				CLR, %	CTR, %
07ХНД	114×5	07ХНД (основной металл)	Контролируемая прокатка	0,00	0,00

Скорость к общей коррозии в H₂S-содержащей среде оценивалась по методике ЛКИ № 002-2009 ООО «ИТ-Сервис» [18] в испытательной среде №3 при следующих параметрах: рН исходный 6,20; рН в начале испытаний 4,23; H₂S в начале испытаний 511 мг/дм³ ; рН в конце испытаний 4,68; H₂S в конце испытаний 409 мг/дм³ ; продолжительность испытаний 96 часов. Блистеринги на шлифованных поверхностях всех испытанных в H₂S-содержащих средах образцов отсутствуют (таблица 6.11).

Таблица 6.11 – Результаты испытаний металла образца трубы «Северкор» на стойкость к общей коррозии в H₂S-содержащей среде

Маркировка, Сортамент, Марка стали	Номер образца	Скорость коррозии, мм/год	Средняя скорость коррозии, мм/год	Примечание	Вид образцов после испытаний	
					сторона 1	сторона 2
Ø114×5 мм 07ХНД (Северкор)	1	0,10	0,10	Блистеринги отсутствуют		
	2	0,10				
	3	0,11				

Таким образом, основной металл трубы после длительной эксплуатации характеризуется повышенным уровнем стойкости к водородному растрескиванию. Значения коэффициентов длины и толщины трещин ВР составило 0 %. В основном металле трубы трещин ВР после коррозионных испытаний не выявлено. Основной металл трубы при испытании на стойкость к общей коррозии по методике ЛКИ № 002-2009 ООО «ИТ-Сервис» характеризуется также повышенным уровнем стойкости к H₂S-содержащей среде (0,1 мм/год).

6.3 Выводы по главе

Разработанные температурно-скоростные и деформационные режимы прокатки и охлаждения для производства рулонного проката с повышенной коррозионной стойкостью были реализованы в рамках проведения промышленного производства рулонного проката в условиях НШПС 2000 ЛПЦ-2 ПАО «Северсталь». Из разработанной марки стали CORDIS (07ХНД) изготовлена промышленная партия рулонного проката (более 480 т.), которая по комплексу свойств полностью отвечает требованиям рулонного проката класса прочности К52, а также соответствует основным эксплуатационным характеристикам материала для нефтепромысловых труб.

Анализ результатов опытно-промысловых коррозионных испытаний труб из рулонного проката CORDIS (07ХНД) на действующих нефтесборных пунктах различных месторождений Западной Сибири (Урманское месторождение ООО «Газпромнефть-Восток», трубопровод Западно-Суторминского месторождения ООО «Газпромнефть Муравленко», Большетирское месторождение ООО «Иркутская нефтяная компания», БКНС

1000 Кокуйского месторождения ЦДНГ-10 ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ») показал его высокую коррозионную стойкость в сравнении со стандартными трубными сталями.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что одним из основных факторов, оказывающих негативное влияние на коррозионную стойкость низколегированной стали, являются неметаллические включения, а именно такие их параметры, как состав, количество, морфология и концентрация в металле. Результаты исследования коррозионного процесса показали, что существенное влияние на него оказывают включения на основе Al_2O_3 -MgO (алюмомагниева шпинель), а также включения на основе или содержащие в своем составе CaS.

2. Установлено, что для получения проката с повышенной коррозионной стойкостью необходимо регулирование содержания Al (не более 0,020 %) по ходу ковшевой обработки, способствующее минимизации содержания включений на основе Al_2O_3 -MgO.

3. Разработана методика экспериментального исследования состава и объемного распределения неметаллических включений в низколегированном металлопрокате рассматриваемого сортамента, позволяющая оценить степень влияния этих включений на коррозионную стойкость.

4. По результатам анализа термокинетических диаграмм, построенных с использованием деформационного дилатометра, дана оценка характера процессов структурообразования при производстве низколегированного малоуглеродистого проката.

5. Разработана концепция нового экономнолегированного химического состава стали, содержащей мас. %: углерод 0,04 – 0,07, марганец 0,4 – 0,9, кремний 0,1 – 0,4, хром 0,2 – 0,7, медь 0,3 – 0,6, никель 0,15 – 0,60, алюминий не более 0,03, молибден не более 0,08, сера не более 0,003, фосфор не более 0,015, при выполнении соотношения $Nb+V+Ti \leq 0,15$, остальное – железо и неизбежные примеси (патент РФ №2679375) [132].

6. Исследовано влияние температурно-скоростных и деформационных параметров процесса прокатки на протекание структурно-фазовых превращений в прокате, а также механизм формирования прочностных характеристик и показателей коррозионной стойкости. Определено, что основной технологической операцией процесса прокатки разработанного химического состава стали в части формирования показателей качества является режим ламинарного охлаждения полосы на отводящем рольганге широкополосного стана.

7. Разработана технология производства на НШПС 2000 проката CORDIS с повышенной коррозионной стойкостью класса прочности K52, предусматривающая

черновую прокатку заготовки при величине единичного относительного обжатия в первом проходе не менее 30 % и не менее 20 % в последнем проходе с обеспечением толщины подката, равной 5,5 – 7,5 толщины готового проката, а чистовую прокатку при величине единичного относительного обжатия в первом проходе не менее 30 % и не более 10 % в последнем проходе, причем температура конца чистовой прокатки устанавливается из соотношения $T_{кп}=800 \cdot K$, °С, где K - эмпирический коэффициент, составляющий $K=1,02-1,15$, а смотка полосы в рулон производится в диапазоне температур 585 – 670 °С (патент РФ №2675307) [129].

8. Получены регрессионные уравнения, описывающие изменение сопротивления деформации в зависимости от термомеханических параметров для стали разработанного химического состава.

9. Опытно-промысловые испытания промышленных образцов из стали CORDIS (07ХНД), полученных в производственных условиях НШПС 2000 ПАО «Северсталь» по разработанной технологии, показали высокие эксплуатационные характеристики по сравнению с серийным прокатом рассматриваемого сортамента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р Об утверждении Стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г.
2. Осадчий В.Я., Коликов А.П. Производство и качество стальных труб. М.: МГУПИ, 2012.-370с.
3. Сулин В.А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1948. – 474 с.
4. Кошелев А.В. Гидрохимический контроль за обводнением газовых скважин сеноманской залежи Уренгойского месторождения / А.В. Кошелев, Т.П. Сидячева, Г.С. Ли и др. // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Газпром экспо, 2010. - №1. – с. 30-37.
5. Кошелев А.В. Коррелятивные гидрохимические компоненты при оценке обводнения пластовыми водами объектов эксплуатации Уренгойского НГКМ / А.В. Кошелев, Г.С. Ли, М.А. Катаева // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Газпром экспо, 2012. - №2. – с. 26-34.
6. Абукова Л.А. Исходный состав пластовых вод как основа гидрохимического контроля за разработкой ачимовских отложений Уренгойского НГКМ. Приоритетные направления развития Уренгойского комплекса / Л.А. Абукова, О.П. Абрамова, А.В. Кошелев и др. // Сб. Науч. Тр. ООО «Газпром добыча Уренгой». – М.: Недра, 2013. – с. 171-181.
7. Мамаев В.А., Одишария Г.Э. и др. Гидродинамика газожидкостных смесей в трубах. Недра. Москва. 1969,
8. Jiyong Cai, Chong Li, Xuanping Tang at el. Experimental study of water wetting in oil–water two phase flow—Horizontal flow of model oil. Chemical Engineering Science 73 (2012) 334–344.
9. 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.
10. Стеклов О.И. Испытания сталей и сварных соединений в наводороживающих средах. М.: Машиностроение, 1976. — 200 с.
11. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. –256с.

12. Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. – М.: Машиностроение, 2011. – 436с.
13. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. –256с.
14. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Бейлина Ю.А. и др. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей. // Защита металлов. 2004. Том 40. №5. С.498-504.
15. Гоник А.А., Корнилов Г.Г. Причины и механизм локальной коррозии внутренней поверхности нефтесборных трубопроводов на месторождениях Западной Сибири. // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 1997. № 6-7. С.2-6.
16. Моисеева Л.С., Кукулина О.Д. и др. Прогнозирование коррозионной активности сред нефтяных и газовых скважин, содержащих CO₂. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2000. №5. С.42-44.
17. Теплинский Ю.А., Конакова М.А. и др. Влияние неметаллических включений на разрушение трубных сталей. // Технология металлов. 2005. №4. С.6-9.
18. Шарапов А.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н. и др. Повышение коррозионной стойкости стали для труб тепловых сетей путем обеспечения чистоты по коррозионно-активным неметаллическим включениям. // Новости теплоснабжения. 2005. №9.
19. Филиппов Г.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н. и др. Коррозионная стойкость трубопроводов. // Технология металлов. 2004. №2. С.24-27.
20. Григорович К.В., Шибеева Т.В., Арсенкин А.М. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений. // Металлы. 2011. №5. С.164-170.
21. Пышминцев И. Ю., Костицына И. В, Мананников Д. А. и др. Влияние неметаллических включений на стойкость нефтепромысловых трубопроводов к локальной коррозии ОАО «Черметинформация». Бюллетень «Черная металлургия» № 1. 2010. С. 55...60.
22. Жук И.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: ООО ТНД «Альянс», 2006. – 472 с.
23. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Зайцев А.И. и др. К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию. С.15–36

24. Семенова М.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.
25. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Metallurgy, 1987. – 271с.
26. C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of API5L X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009), pp. 9879-9884
27. Rogério Augusto Carneiro, Rajindra Clement Ratnapuli, Vanessa de Freitas Cunha Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, Materials Science and Engineering: A, Volume 357, Issues 1–2, 2003, Pages 104-110, ISSN 0921-5093
28. Huang, F.F., Liu, J., Deng, Z., Cheng, J.H., Lu, Z.H., & Li, X. (2010). Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 527, 6997-7001
29. A. Ciszewski, T. Radomski R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright, J.E. Slater (Eds.), SCC and HE of iron base alloys, NACE, Houston (1977)
30. G.Z. Wang, Y.G. Liu, J.H. Chen Investigation of cleavage fracture initiation in notched specimens of a C-Mn steel with carbides and inclusions Mater. Sci. Eng., A, 369 (1-2) (2004), pp. 181-191
31. F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, J.H. Cheng, Z.H. Lu, X.G. Li, Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel, Materials Science and Engineering: A, Volume 527, Issue 26, 2010, Pages 6997-7001,
32. M. Garet, A.M. Brass, C. Haut, F. Grtierrez-Solana Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels Corros. Sci., 40 (1998), pp. 1073-1086
33. T.Y. Jin, Z.Y. Liu, Y.F. Cheng, Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 15, 2010, Pages 8014-8021
34. S.J. Kim, D.W. Yun, H.G. Jung, K.Y. Kim Numerical study on hydrogen permeation of ferritic steel evaluated under constant load Mater Sci Tech-Lond, 33 (2017), pp. 149-161
35. Shi-tong Zhou, Zhao-dong Li, Lu Jiang, Xin Wang, Pian Xu, Yu-xi Ma, Yu-ping Yan, Cai-fu Yang, Qi-long Yong, An investigation into the role of non-metallic inclusions in

cleavage fracture of medium carbon pearlitic steels for high-speed railway wheel, *Engineering Failure Analysis*, Volume 131, 2022.

36. Зайцев А.И., Родионова И.П. и др. Источники возникновения в стали коррозионно-активных неметаллических включений и пути предотвращения их образования. // *Металлы*. 2005. С.8-11.

37. Малеева М.А., Петрунин М.А. и др. Локальное коррозионное растворение стали в растворах, имитирующих грунтовый электролит. *Коррозия: материалы и защита*. 2014, № 11, с. 1-7.

38. Townsend H. Hydrogen sulfide stress corrosion cracking of high strength steels wire. - *Corrosion*, 1972, v.28, №2, p.39-46.

39. Топольников А.С. Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин. *Коррозия: внутрискважинное оборудование*. 2011. №8, с. 94-99

40. Шарапов А.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н. и др. Повышение коррозионной стойкости стали для труб тепловых сетей путем обеспечения чистоты по коррозионно-активным неметаллическим включениям. // *Новости теплоснабжения*. 2005. №9.

41. M.P. Ryan, D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton Why stainless steel corrodes *Nature*, 415 (2002), pp. 770-774 *Prot. Met.*, 40 (2004), pp. 447-452

42. S.B. Zheng, Y.J. Wang, B. Zhang, Y.L. Zhu Identification of MnCr₂O₄ nano-octahedron in catalysing pitting corrosion of austenitic stainless steels *Acta Mater.*, 58 (2010), pp. 5070-5085

43. J. Ma, B. Zhang, J. Wang, G. Wang, E.-H. Han, W. Ke Anisotropic 3D growth of corrosion pits initiated at MnS inclusions for A537 steel during corrosion fatigue *Corros. Sci.*, 52 (2010), pp. 2867-2877

44. R. Avci, B.H. Davis, M.L. Wolfenden, I.B. Beech, K. Lucas, D. Paul Mechanism of MnS-mediated pit initiation and propagation in carbon steel in an anaerobic sulfidogenic media *Corros. Sci.*, 76 (2013), pp. 267-274

45. S. Zheng, C. Li, Y. Qi, L. Chen, C. Chen Mechanism of (Mg,Al,Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion *Corros. Sci.*, 67 (2013), pp. 20-31

46. T.Y. Jin, Y.F. Cheng In situ characterization by localized electrochemical impedance spectroscopy of the electrochemical activity of microscopic inclusions in an X100 steel *Corros. Sci.*, 53 (2011), pp. 850-853

47. Yuhang Wang, Xian Zhang, Lin Cheng, Jing Liu, Tingping Hou, Kaiming Wu, Correlation between active/inactive (Ca, Mg, Al)-Ox-Sy inclusions and localised marine corrosion of EH36 steels, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 13, 2021.
48. K.S. Chan Roles of microstructure in fatigue crack initiation *Int. J. Fatigue*, 32 (2010), pp. 1428-1447
49. D. Brooksbank, K.W. Andrews Tessellated stresses associated with some inclusions in steel *J. Iron Steel Inst.*, 207 (1969), pp. 474-483
50. Kiessling R. Non-metallic inclusions in steel. Parts 1...3. London, 181 publication 115. 1968. Part 1...4, London, Metals Society, 1978
51. Li, Y.; Liu, J.; Deng, Y.; Han, X.; Hu, W.; Zhong, C. Ex situ characterization of metallurgical inclusions in X100 pipeline steel before and after immersion in a neutral pH bicarbonate solution. *J. Alloys Compd.* 2016, 673, 28–37.
52. Wang, Y.; Cheng, G.; Li, Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5 wt.% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope. *Corros. Sci.* 2016, 111, 508–517
53. Liu, C.; Li, X.; Revilla, R.I.; Sun, T.; Zhao, J.; Zhang, D.; Yang, S.; Liu, Z.; Cheng, X.; Terryn, H.; et al. Towards a better understanding of localised corrosion induced by typical non-metallic inclusions in low-alloy steels. *Corros. Sci.* 2021, 179, 109150.
54. Liu, C.; Revilla, R.I.; Zhang, D.; Liu, Z.; Lutz, A.; Zhang, F.; Zhao, T.; Ma, H.; Li, X.; Terryn, H. Role of Al₂O₃ inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment. *Corros. Sci.* 2018, 138, 96–104.
55. Hou, Y.; Li, T.; Li, G.; Cheng, C. Mechanism of Yttrium composite inclusions on the localized corrosion of pipeline steels in NaCl solution. *Micron* 2020, 130, 102820.
56. Liu, C.; Jiang, Z.; Zhao, J.; Cheng, X.; Liu, Z.; Zhang, D.; Li, X. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr-Ti deoxidised low alloy steel. *Corros. Sci.* 2020, 166, 108463
57. Wang, L.; Xin, J.; Cheng, L.; Zhao, K.; Sun, B.; Li, J.; Wang, X.; Cui, Z. Influence of inclusions on initiation of pitting corrosion and stress corrosion cracking of X70 steel in near-neutral pH environment. *Corros. Sci.* 2019, 147, 108–127.
58. Reformatskaya, I.I., Podobaev, A.N., Florianovich, G.M., & Ashcheulova, I.I. Evaluation of the corrosion resistance of low-carbon pipe steels under conditions of hot-water supply. *Protection of Metals* 1999, 35, pp. 4-9.
59. Григорович К.В. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества металлов и сплавов / К.В. Григорович, П.В. Красовский, А.С. Трушников // Аналитика и контроль. – 2002. – т. 6. – №2. – С. 133- 142.

60. Пеликани Ф. Основы обработки стали кальцием и состояние усвоенного ею кальция / Ф. Пеликани, Б. Бюран, А. Гессье // В сб. «Обработка стали кальцием» / ред. Б.И. Медовара. – Киев: ИЭС им. И.Э. Патона АН УССР, 1989. – С. 45 – 58.
61. Williams D.E. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy / D.E. Williams, T.F. Mohiuddin, Y.Y. Zhu // Journal Of The Electrochemical Society. – 1998. – №145 (8). – pp. 2664 – 2672.
62. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов / Аналитика и контроль. т.4. - №3. С.244-251
63. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 50 с.
64. ГОСТ Р ИСО 4967-2009. Сталь. Определение содержания неметаллических включений. Металлографический метод с использованием эталонных шкал.
65. BS EN 10247:2007. Micrographic examination of the non-metallic inclusion content of steels using standard pictures. – BSI, 2007. – 88 p.
66. Прешерн В. Опыт применения обработки стали порошковой проволокой с силикокальцием на «Словенских сталеплавильных заводах» / В. Прешерн, М. Кметич, А. Розман и др. // В сб. «Обработка стали кальцием» / ред. Б.И. Медовара. – Киев: ИЭС им. И.Э. Патона АН УССР, 1989. – С. 108 – 122.
67. Фэрис Ф. Развитие технологии ввода порошковой проволоки на заводе в Темплборо компании «Ротерем инжиниринг стил» (Великобритания) / Ф. Фэрис, Д. Бисли // В сб. «Обработка стали кальцием» / ред. Б.И. Медовара. – Киев: ИЭС им. И.Э. Патона АН УССР, 1989. – С. 177
68. Методика оценки степени загрязненности стали коррозионно-активными неметаллическими включениями. НИФХИ им. Л. Я. Карпова ОАО «Северсталь», 2004. – 2 с.
69. Пат. 2149400 Российская Федерация : G01N33/20, G01N17/00. Способ контроля качества стальных изделий (его варианты) / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, Г.М. Флорианович, И.И. Ащеулова, Ю.Я. Томашпольский, С.М. Чумаков, В.Я. Тишков, В.С. Дьяконова, В.А. Масленников, Ю.В. Луканин, А.В. Голованов, В.К. Рябинкова, В.И. Столяров, И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, Э.Т. Шаповалов, А.П. Шлямнев. - № 99101963/28; Заявлено 03.02.1999; Оpubл.: 20.05.2000. – 3 с.
70. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения / А.А. Гоник. – М. : Недра, 1976. – 192 с.

71. Методы испытаний и показатели коррозионной стойкости, эксплуатационной надежности и долговечности металлопродукции при эксплуатации в различных средах* / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, Э. Т. Шаповалов [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 4. – С. 88-94.
72. Разработка и освоение высококачественных экономичных автолистовых сталей нового поколения / И. Г. Родионова, В. А. Углов, А. И. Зайцев [и др.] // Сталь. – 2016. – № 1. – С. 46-54.
73. Коновалов Ю.В. Справочник прокатчика. К.1. Производство горячекатаных листов и полос. М.: «Теплотехник», 2008. 640 с.
74. Горячая прокатка широких полос / В.Н. Хлопонин, П.И. Полухин, В.И. Погоржельский [и др.]. М.: Металлургия, 1991. 198 с.
75. Wilber G.A., Bell J.R., Bucher T. et al. The determination of rapid recrystallization rates of austenite at the temperatures of hot deformation // Transaction of metallurgical society of AIME, 1968, v. 242, p.p. 2305-2308.
76. Потемкин В.К., Пешков В.А. Контролируемая прокатка. Термомеханическая обработка листов// Итоги науки и техники. Прокатное и волочильнопроизводство. Т. 14. - М., 1986, С. 3-55.
77. J. Lamut, J. Falkus, B. Jurjevec etc. Influence of inclusions modification on nozzle logging . Archive of metallurgy and materials. Issue 1. Vol. 57. 2012. Pp. 319–324.
78. Беликов С.В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С. и др. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования. Фундаментальные исследования. 2012. № 11. С. 367–372.
79. Настич С.Ю. Разработка технологии термомеханической обработки полосового и листового проката из низколегированной стали на основе управления формированием феррито-бейнитной структуры: дис. д-ра техн. наук ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Москва 2013
80. Nastich S.Yu., Morozov Yu.D., Marchenko V.N., Stepashin A.M., Zyryanov V.V., Kurash V.S. Development and production of high-strength steel for bodies and frames of heavy-duty dump trucks at «Uralcompany Steel», International seminar «Modern developments in metallurgy and technologies of steel for automotive industry» Moscow, 2004., p.161-168.
81. Palmiere E.J., Sellars C.M., Subramanian S.V. Modelling of thermomechanical rolling // Niobium. Science & Technology / Proceedings of the International Symposium Niobium 2001. Orlando, Florida, USA. December 2-5, 2001. – TMS. (Niobium 2001 Lim.). pp. 501-526.

82. Weiss H., Gitting A., Brown G.G. Recrystallization of aNb-Ti steel in the austenite range // JSIJ, 1975, v.9, p.p. 36-39.
83. Направления совершенствования технологии производства горячекатаного полосового проката, развиваемые в НИТУ "МИСиС" / С. М. Ионов, А. С. Татару, В. К. Потемкин [и др.] // Сталь. – 2019. – № 12.
84. ГОСТ ISO 3183-2015 ТРУБЫ СТАЛЬНЫЕ ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Общие технические условия
85. СТО Газпром 2-4.1-223-2008 СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ ДОКУМЕНТЫ НОРМАТИВНЫЕ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ, СТРОИТЕЛЬСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ ОАО «ГАЗПРОМ» ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛЕКТРОСВАРНЫМ СЕРОВОДОРОДОСТОЙКИМ ТРУБАМ
86. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ КОМПАНИИ ЕДИНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ. ТРУБНАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ПРОМЫСЛОВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРУБОПРОВОДОВ, ТРУБНАЯ ПРОДУКЦИЯ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ № П4-06 М-0111 ОАО «НК «Роснефть»
87. ГОСТ 5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна
88. ГОСТ 5640-68. Сталь. Металлографический метод оценки микроструктуры листов и ленты
89. ГОСТ 18895-97 Метод фотоэлектрического спектрального анализа
90. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение
91. ГОСТ 9454-78 Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и 77 повышенных температурах
92. ГОСТ 5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна
93. ГОСТ 5640-2020 Сталь. Металлографический метод оценки микроструктуры проката стального плоского
94. ГОСТ Р 9.907-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. МЕТАЛЛЫ, СПЛАВЫ, ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний
95. NACE TM0177-2016 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments
96. NACE TM0284-2016 Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking

97. СТО 001 90242-001-2008 «Методика определения стойкости углеродистых и низколегированных сталей против локальной коррозии»
98. «Методика определения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей и изделий из них путем измерения плотности тока насыщения анодного растворения стали в коррозионной среде электрохимическим методом» (порядковый номер и код регистрации в Федеральном реестре методик измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора ФР.1.31.2015.19527)
99. Brooksbank, D., Andrews, K. Stress fields around inclusions and their relation to mechanical properties Int Conf, Prod Appl Clean Steels (1972), pp. 186-198
100. Потемкин В. К., Татару А. С., Хлыбов О. С. Исследование формирования структуры и свойств двухфазной стали при ступенчатом охлаждении после горячей прокатки на широкополосном стане 2000 ОАО «Северсталь» // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. No 11. С. 43 – 49.
101. Boratto, F.; Barbosa, R.; Yue, S.; Jonas, J.J. In Proceedings of the International Conference on Physical Metallurgy of Ther-momechanical Processing of Steels and Other Metals, THERMEC-88, Tokyo, Japan, 6–10 June 1988. p. 383. Availableonline: <https://www.worldcat.org/title/thermec-88-international-conference-on-physical-metallurgy-of-thermomechanical-processing-of-steels-and-other-metals-proceedings-june-6-10-1988-keidanren-kaikan-tokyo-japan/oclc/35486134> (accessed on 10 April 2023)
102. Ouchi C. The microstructure and design of steel/C/Ouchi, T. Sampei, I. Kozasu // Iron and Steel Inst/Japan. -№22. – 1982. – P.214-222
103. Trzaska J. Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels / J. Trzaska, L.A. Dobrzański // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. - № 192. - 504-510
104. Попов А.А., Попова Л.Е. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. Справочник термиста. М.: Металлургия, 1961. 36 с.
105. Коротичкий А.В. Лабораторный практикум по построению диаграмм горячей деформации с использованием испытательного комплекса «Gleeble System 3800». Москва: МИСИС, 2011
106. Разработка температурно-скоростных режимов горячей деформации сплава Co - 28Cr - 6Mo на основе карт пластичности / Ю. В. Гамин, А. В. Коротичкий, Т. Ю. Кин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65, № 11. – С. 786-797

107. Pan Liu, Qin hao Zhang, Xinran Li, Jiming Hu, Fahe Cao Insight into the triggering effect of (Al, Mg, Ca, Mn)-oxy-sulfide inclusions on localized corrosion of weathering steel. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. V.64. P. 99-113.
108. Амежнов А.В., Родионова И.Г., Кузнецов Д.В., Комиссаров А.А., Сидорова Е.П. Влияние термической обработки на коррозионную активность комплексных неметаллических включений и коррозионную стойкость сталей в водных средах. // *Металлург*. 2018. №12. С.33-38
109. Малахов Н.В., Мотовилина Г.Д., Хлусова Е.И., Казаков А.А. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей. *Вопросы материаловедения*, 2009, №3(59), с.52-64.
110. Karasev A. V., Suito H. Analysis of Size Distribution of Primary Oxide Inclusions in Fe – 10 mass pct Ni – M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) Alloy // *Metall. Mater. Trans. B*. 1999. Vol. 30B. P. 259 – 270.
111. Ohta H., Suito H. Characteristics of Particle Size Distribution of Deoxidation Products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/ Al in Fe – 10 mass % Ni Alloy // *ISIJ Int*. 2006. Vol 46. P. 14 – 21.
112. Doostmohammadi H., Karasev A. V., Jönsson P. G. Comparison of a Two-Dimensional and a Three-Dimensional Method for Inclusion Determinations in Tool Steel // *Steel Res. Int*. 2010. Vol. 81. P. 398 – 406.
113. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P. G. Analysis of Largest Sulfide Inclusions in Low Carbon Steel by Using Statistics of Extreme Value // *Steel Res. Int*. 2011. Vol. 82. P. 313 – 322.
114. Karasev A. V., Bi Y., Jönsson P. G. Three-Dimensional Investigation of Large-Size Inclusions and Clusters in Steels by Using the Electrolytic Extraction Technique. *Proc of the Iron and Steel Technology Conference (AISTech-2013)*, 6 –9.05.2013.
115. Karasev A. V., Suito H. Analysis of Size Distribution of Primary Oxide Inclusions in Fe – 10 mass pct Ni – M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) Alloy // *Metall. Mater. Trans. B*. 1999. Vol. 30B. P. 259 – 270.
116. Karasev A. V., Jafari K., Jönsson P. G. Assessment of Sulphide Inclusions in Deformed Steels and Their Effect on Steel Quality. *The 9th Inter. Conf. on CLEAN STEEL*. — Budapest, Hungary, 8 – 10 September. 2015. No f07 – 05. P. 1 – 8.
117. Zhang X., Zhang L., Yang W., Dong Y. Characterization of MnS Particles in Heavy Rail Steels Using Different Methods // *Steel Res. Int*. 2017. Vol. 88. P. 1 – 16.

118. Sidorova, E., Karasev, A., Kuznetsov, D., Jönsson, P.G. Investigation of the Initial Corrosion Destruction of a Metal Matrix around Different Non-Metallic Inclusions on Surfaces of Pipeline Steels Materials, 2022, 15(7), 2530
119. Weber, R.A.; Somers, B.R.; Kaufmann, E.J. Low-Carbon, Age-Hardenable Steels for Use in Construction: A Review; Materials Science; United States Army Corps of Engineers: Washington, DC, USA, 199
120. Li, Y., Liu, J., Deng, Y., Han, X., Hu, W., & Zhong, C. Ex situ characterization of metallurgical inclusions in X100 pipeline steel before and after immersion in a neutral pH bicarbonate solution. Journal of Alloys and Compounds 2016, 673, pp. 28–37.
121. Liu, C., Revilla, R. I., Liu, Z., Zhang, D., Li, X., & Terry, H. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel. Corrosion Science 2017, 129, pp. 82–90.
122. Wöhrmeyer, C.; Gao, J.; Parr, C.; Szepizdyn, M.; Mineau, R.-M.; Zhu, J. Corrosion Mechanism of A Density-Reduced Steel Ladle Lining Containing Porous Spinel-Calcium Aluminate Aggregates. Ceramics 2020, 3, 155-170.
123. Brooksbank, D., Andrews, K. Tessellated stresses associated with some inclusions in steel J Iron Steel Inst, 207 (1969), pp. 474-483
124. Зайцев, А. И. Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова [и др.]. — М. : Metallurgizdat, 2015. — 276 с.
125. Зайцев, А. И. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе MgO–Al₂O₃ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I. Причины и механизмы образования в стали неметаллических включений на основе алюмо-магниевого шпинели / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // Металлург. — 2011. — No 2. — С. 50–55.
126. Лузгин В.П., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. Определение раскислительной способности элементов методом электродвижущих сил. Известия вузов. Черная металлургия. 1963;6(9):50-54
127. Серов Г.В., Комиссаров А.А., Тихонов С.М., Сидорова Е.П., И.В. Кушнерев, П.А. Мишнев, Д.В. Кузнецов Влияние раскисления на состав неметаллических включений в низколегированной стали. Новые огнеупоры, №12, 2018.
128. Кушнерев, И. В. Прогнозирование состава количества неметаллических включений при производстве трубных сталей / И. В. Кушнерев, Г. В. Серов, С. М. Тихонов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — No 12. — С. 36–41.

129. Пат. 2390568 Российская Федерация : С22С38/58, С21D8/02 Способ производства толстолистного низколегированного штрипса / Тихонов С.М., Голованов А.В., Немтинов А.А., Скорохватов Н.Б., Клюквин М.Б., Корчагин А.М. - № 2011120008/02; Заявлено 18.05.2011; Опубл.: 10.10.2012. – 11 с.

130. Пат. 2675307 Российская Федерация: С21D 8/02 (2018.08); С22С 38/00 (2018.08); В21В 1/26 (2018.08) Способ производства низколегированных рулонных полос с повышенной коррозионной стойкостью / Сидорова Е.П., Митрофанов А.В., Серов Г.В., Киселев Д.А., Матросов М.Ю., Родионова И.Г., Комиссаров А.А., Кузнецов Д.В., Барабошкин К.А., Тихонов С.М., Зайцев А.И.

131. Коррозионная стойкость трубной стали марки «CORDIS» по результатам опытно-промышленных испытаний / А. А. Комиссаров, Е. П. Мазова, С. М. Тихонов [и др.] // Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2020/2021 : сборник трудов X Евразийской научно-практической конференции, Москва, 20–22 апреля 2021 года / Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". – Москва: ООО "Студио-Принт", 2021. – С. 82.

132. Пат. 2679375 Российская Федерация: С21С 7/00 (2006.01); С21С 7/10 (2006.01); С22С 38/18 (2006.01) Способ производства низкоуглеродистой стали с повышенной коррозионной стойкостью / Сидорова (Мазова) Е.П., Митрофанов А.В., Матросов М.Ю., Мезин Ф.И., Комиссаров А.А., Кузнецов Д.В., Барабошкин К.А., Тихонов С.М.

Приложение А.



Дата
№
На №
От

04.03.2024
104-00-М-20

УТВЕРЖДАЮ:
Представитель ПАО «Северсталь»
П.А. Мишнев
«____» _____ 2024



АКТ

внедрения (использования) результатов научно-исследовательской работы

ПАО «Северсталь» составила настоящий акт в том, что с 01.01.2016 по 31.12.2018 сотрудниками НИТУ МИСИС (отв. исполнитель – инженер научного проекта Мазова Е.П.) была проведена НИОКТР «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» для ПАО «Северсталь» в рамках договора №02.G25.31.0141 по постановлению Правительства РФ №218 от 09.04.10, шифр 2015-218-06-034.

Научные результаты и технические решения НИОКТР, полученные с участием Мазовой Е.П., были положены в основу разработки технологии производства рулонного проката 07ХНД (CORDIS) с повышенной коррозионной стойкостью класса прочности K52 в условиях НШПС 2000 ПАО «Северсталь» и использованы при разработке нормативно-технической документации на производство проката указанного сортамента в ЛПЦ-2 ПАО «Северсталь» (РП 111-НВ-2-22, ТУ 24.20.21-027-47966425-2021, СТО 00186217-596-2021).

Это позволило организовать на стане НШПС 2000 ПАО «Северсталь» промышленное производство трубного проката CORDIS класса прочности K52 с повышенной коррозионной стойкостью. За период с 2018 по 2023 г. в ЛПЦ-2 с использованием разработанных технических решений изготовлено более 40 тыс. тонн проката, переданных на отечественные трубные заводы, что подтверждает факт внедрения результатов НИОКТР.

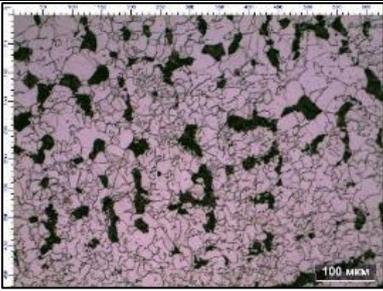
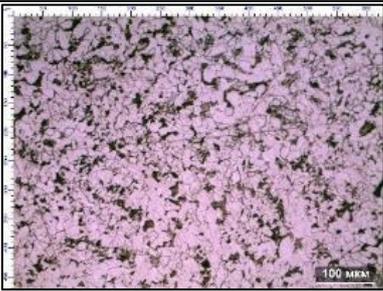
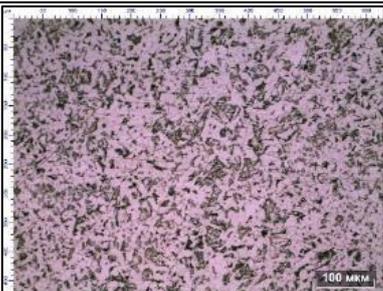
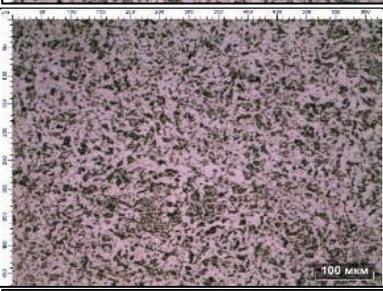
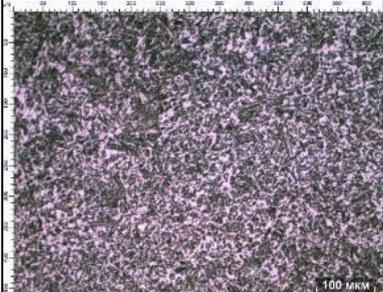
Данный акт не может являться основанием для взаимных финансовых претензий НИТУ МИСИС и ПАО «Северсталь».

Начальник УНПиТ

Р.Р. Адигамов

Приложение Б.

Таблица 1 – Микроструктура стали образца Э-1 в зависимости от режимов охлаждения, увеличение 200

Номер образца	Скорость охлаждения, °C/c	Изображение микроструктуры	Микротвердость, HV10 Микроструктура
1	0,1		151 Ф+П
2	1		161 Ф+П
3	5		191 Ф+Б+П
4	10		205 Б+Ф+П
5	25		209 Б+Ф+П

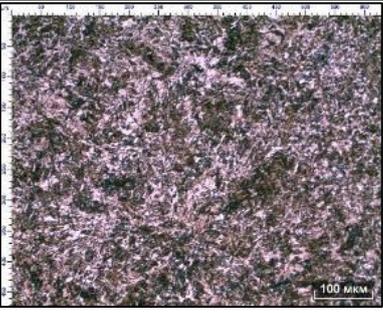
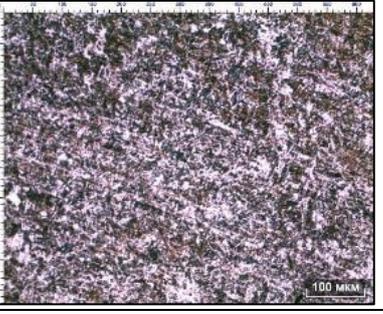
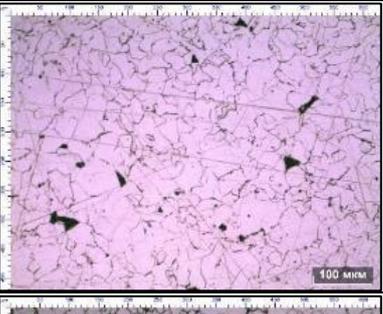
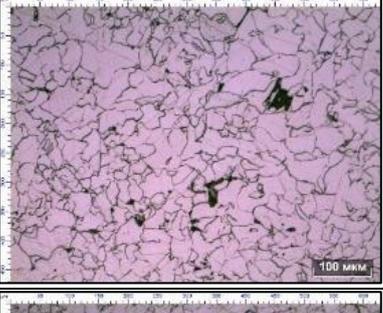
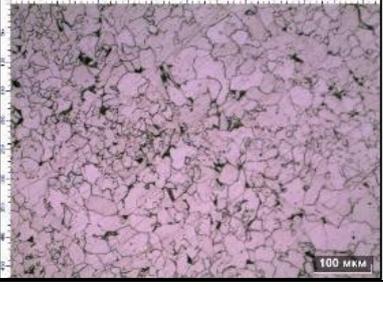
6	50		238 Б+М
7	75		275 М

Таблица 2 – Микроструктура стали образца Э-2 в зависимости от режимов охлаждения, увеличение 200

Номер образца	Скорость охлаждения, °C/с	Изображение микроструктуры	Микротвердость, НВ Микроструктура
1	0,1		142 Ф+П
2	1		153 Ф+П
3	5		148 Ф+П

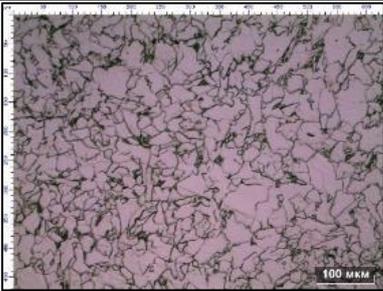
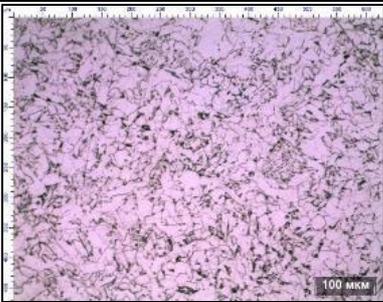
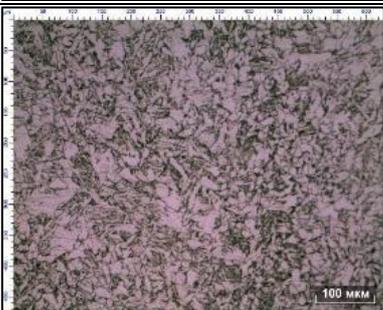
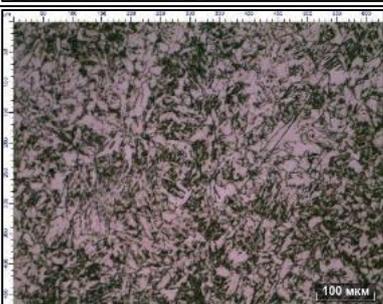
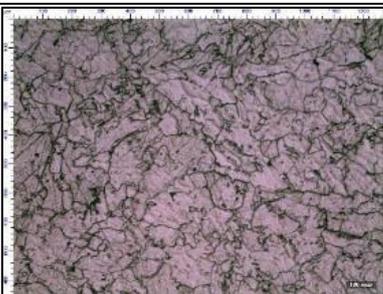
4	10		158 Ф+П
5	25		171 Ф+П
6	50		179 Б+Ф+П
7	75		181 Б+Ф+П

Таблица 3 – Микроструктура стали образца Э-9 в зависимости от режимов охлаждения, увеличение 200

№ образца	Скорость охлаждения, °C/c	Изображение микроструктуры	Микротвердость, HV10 Микроструктура
1	0,1		145 Ф+П

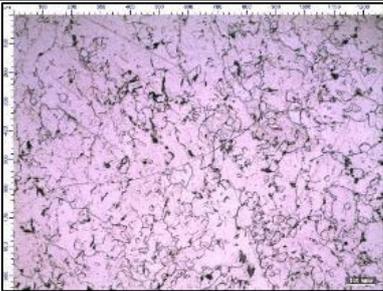
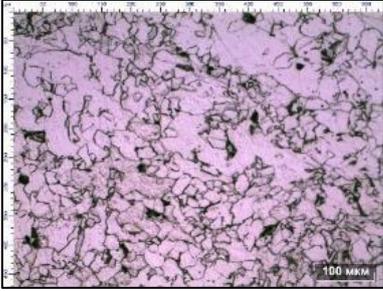
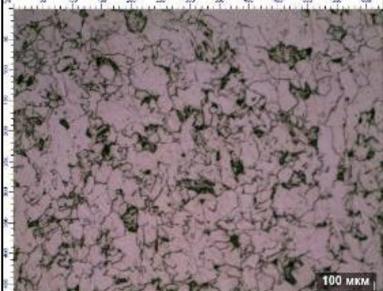
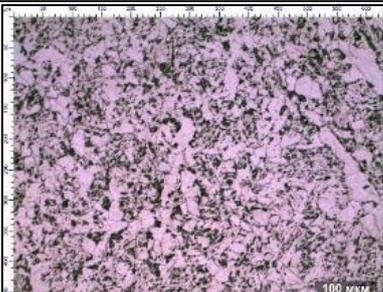
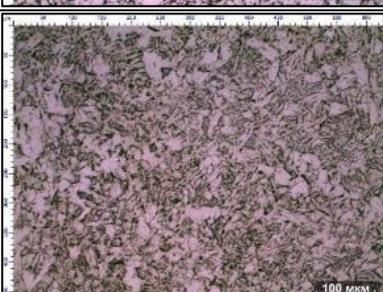
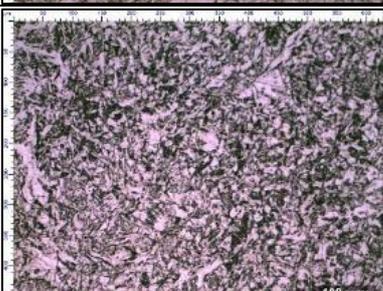
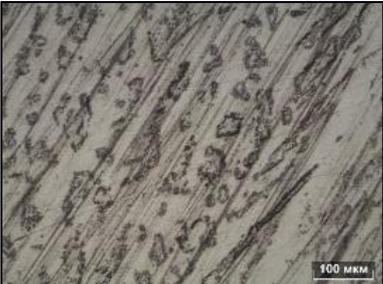
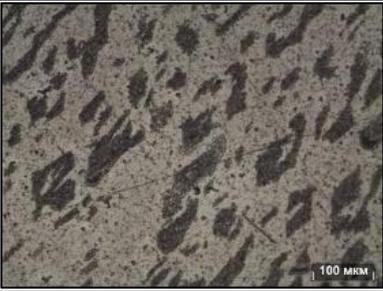
2	1		146 Φ+Π
3	5		176 Φ+Π
4	10		182 Φ+Π
5	25		195 Φ+Б+Π
6	50		202 Б+Φ+Π
7	75		202 Б+Φ+Π

Таблица 4 – Микроструктура стали образца Э-10 в зависимости от режимов охлаждения, увеличение 200

№ образца	Скорость охлаждения, °C/c	Изображение микроструктуры	Микротвердость, HV10 Микроструктура
1	0,1		151 Ф+П
2	1		174 Ф+П
3	10		176 Ф+П
4	25		178 Ф+П
5	50		179 Ф+П

6	75		193 M
7	100		197 M