

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОБЩЕЙ КОРРОЗИИ

А.Н. Маковецкий¹, Д.А. Мирзаев², Е.Н. Васильев²

¹ ОАО «Челябинский трубопрокатный завод», г. Челябинск,

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Коррозия является одним из основных факторов, ограничивающих срок эксплуатации нефте- и газопроводных труб. Для повышения коррозионной стойкости стали легируют элементами, которые позволяют получить плёнку окислов, защищающую металл от растворения. В то же время можно ожидать, что и для обычных углеродистых и низколегированных сталей скоростью коррозии можно до некоторой степени управлять, изменяя их структуру путём термической обработки. Данное исследование посвящено изучению этого фактора на примере трубных сталей 20А и 20ФА. С этой целью стали были подвергнуты 18 различным режимам термической обработки, которые включали нормализацию при различных температурах, полную закалку с высоким отпуском и закалку из межкритического интервала с высоким отпуском. После термической обработки были исследованы механические свойства и скорость равномерной (общей) коррозии сталей в модельной среде, содержащей сероводород, с целью выявить возможное влияние структурных изменений на стойкость против коррозии. Наихудшую коррозионную стойкость обеспечивали режимы с закалкой из межкритического интервала $A_{c1} \dots A_{c3}$, по-видимому, потому, что перераспределение углерода и легирующих элементов между α - и γ -фазами во время выдержки в межкритическом интервале усиливает коррозию. Но в целом коррозионная стойкость сталей колебалась нерегулярно, без заметной корреляции с размером зерна, характером структуры, температурой отпуска и уровнем ударной вязкости. Таким образом, наглядно продемонстрировано, что сопротивление трубных сталей коррозии в сероводородной среде в основном определяется не режимом термической обработки и особенностями структуры, а химией процесса растворения металла (например, образованием защитных плёнок), а также, возможно, неметаллическими включениями.

Ключевые слова: трубные стали; общая коррозия; коррозионная стойкость; сероводородсодержащая среда; ударная вязкость; термическая обработка.

Коррозия и коррозионное растрескивание являются основными причинами ограниченного срока эксплуатации нефте- и газопроводных труб. Скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в основном определяется интенсивностью поступления кислорода из атмосферы через водный раствор к окисляемой поверхности и образованию оксидной плёнки $Fe(OH)_2$. Когда она возникает, то атомы кислорода должны продиффундировать через плёнку к металлу, что приводит к утолщению плёнки с одной стороны и растворению в водном растворе с другой [1]. Основным принципом борьбы с коррозией является в легировании стали такими элементами (Cr, Si, Ni и др.), которые позволяют получить плёнку окислов, мало проницаемую для кислорода [2]. Однако и для рядовых сталей, изменяя фазовый состав и структуру, вероятно, можно оказать некоторое влияние на

скорость общей коррозии, хотя этот вопрос изучен всё ещё поверхностно [3]. Настоящее исследование посвящено накоплению и обобщению экспериментальных данных о скорости коррозии трубных сталей 20А и 20ФА.

Материал и методика исследования

В работе использовались трубные стали 20А и 20ФА, химический состав которых согласно ТУ 14-158-115-99 и 14-158-114-99 приведён в табл. 1.

Термической обработке подвергали патрубки из стали 20А и темплеты из стали 20ФА. Затем из термообработанных образцов вырезали образцы для испытаний на растяжение [4], образцы Шарпи с V-образным надрезом для испытаний на ударную вязкость при -50°C [5] и образцы для проведения коррозионных испытаний. Для проведения механических испытаний использовалась разрывная машина

Таблица 1

Химический состав сталей, мас. %

Сталь	C	Mn	Si	Al	V
20А	0,17–0,24	0,35–0,65	0,17–0,37	0,02–0,05	–
20ФА	0,17–0,22	0,50–0,65	0,17–0,37	0,03–0,05	0,02–0,05

Сталь	Cr	Cu	Ni	S	P
	не более				
20А	0,40	0,25	0,30	0,013	0,018
20ФА	0,40	0,25	0,25	0,020	0,015

ЕИ-40 и маятниковый копёр 2010КМ-30 с максимальной энергией удара 300 Дж.

Исследование стойкости к общей коррозии проводилось по методике, разработанной ОАО «ВНИИТнефть» на основе ГОСТ 9.908–85 [6] для оценки стойкости низколегированных и углеродистых сталей к равномерной (общей) коррозии в модельной среде, содержащей сероводород. В основу методики положено определение потери массы с единицы поверхности образцов за время их пребывания в агрессивных средах.

Для испытаний изготавливают плоские образцы размером 40×10×2 мм. Шероховатость поверхности образцов (*Ra*) должна быть не более 6,3 мкм. Выдержка образцов осуществляется в химически инертной по отношению в водному раствору сероводорода ёмкости, которая соединяется с источником H₂S. Испытательная среда представляет собой водный раствор, содержащий 5 % хлорида натрия и 0,5 % уксусной кислоты, насыщенный сероводородом (среда по стандарту NACE TM-0177). Приготовленный раствор до насыщения его сероводородом имеет рН 2,7–3,0. Температура испытаний составляет 20±3 °С, время выдержки 96 ч.

Показателем стойкости к равномерной (общей) коррозии является скорость коррозии v [г/(м² ч)], которую вычисляют по формуле

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S\tau},$$

где m_1 – масса образца до испытаний, г; m_2 – масса образца после испытаний, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время выдержки, ч.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты испытаний на стойкость к общей коррозии образцов сталей 20ФА, а

также механические свойства и данные о микроструктуре приведены в табл. 2. Отметим, что ферритные участки, которые присутствуют в микроструктуре после полной закалки, появляются вследствие малой устойчивости переохлаждённого аустенита низкоуглеродистой мелкозернистой стали. В ходе быстрого охлаждения феррит выделяется при температурах существенно выше мартенситной точки.

По данным табл. 2, наблюдается тенденция к увеличению скорости коррозии с уменьшением размера зерна (ср. режимы 8, 1, 3, 11–14). При высоком отпуске карбиды выделяются, как правило, по границам зерна. Именно там возникает наибольшая химическая неоднородность и действуют гальванические пары, поэтому можно было бы ожидать, что с увеличением протяженности границ скорость коррозии увеличивается. Однако возможно, что при увеличении площади границ уменьшается плотность выделения карбидов, и эффект ослабляется. Возможно, поэтому отмеченная зависимость, представленная также на рис. 1, выражена очень слабо, так что можно говорить лишь о тенденции, а не о закономерности.

Была сделана попытка выяснить, не существует ли закономерной связи между скоростью коррозии и ударной вязкостью образцов. С этой целью на график (рис. 2) были нанесены значения соответствующих характеристик для всех исследованных плавок данной стали. Видно, что зависимость скорости общей коррозии от ударной вязкости отсутствует, эти величины не связаны.

Зависимость скорости общей коррозии от температуры отпуска (после закалки от 880 °С) приведена на рис. 3. На основе анализа этих данных также нельзя говорить о какой-либо взаимосвязи температуры отпуска и скорости коррозии. Этот результат означает, по-видимому,

Металловедение и термическая обработка

что дисперсность карбидных частиц почти не влияет на скорость коррозии. Но необходимо отметить, что в ходе охлаждения при закалке почти во всех случаях наблюдается выделение феррита. Возможно, что именно неоднородность структуры феррит + отпущенный мартенсит и увеличивает скорость коррозии.

В табл. 2 представлены данные о скорости коррозии образцов стали 20ФА для всех опробованных режимов термической обработки. Разброс результатов очень большой, но можно проанализировать, при каких режимах термообработки наблюдается наименьшая

скорость коррозии. Скорость 0,705 мм/год наблюдается после закалки от 880 °С и отпуска при 650 °С (режим 7). Однако после обработки образцов по сходному режиму 12 с отпуском при 670 °С скорость коррозии составила 1,07 мм/год, что близко к максимальному значению среди всех режимов. Трудно себе представить, что изменение температуры отпуска на 20 °С может привести к столь значительному изменению скорости коррозии. При этом микроструктура образцов после отпуска при 650 и 670 °С оказывается очень близкой.

Таблица 2

Результаты испытаний на стойкость к общей коррозии образцов из стали 20ФА

№ режима	Режим термической обработки	KCV ⁻⁵⁰ , Дж/мм ²	Балл зерна	Микроструктура	Общая коррозия, мм/год
1	Н 880 °С, 2 ч + З 780 °С, 1,5 ч + О 710 °С, 1 ч, воздух	2,13	10	70 % Ф + 30 % С _{отп} (С _{отп} в виде прослоек)	0,74
2	З 780 °С, 1, ч + О 710 °С, 1 ч, воздух	1,66	10	50 % Ф + 50 % С _{отп}	0,78
3	З 880 °С, 1 ч + З 780 °С, 1,5 ч + О 710 °С, 1 ч, воздух	1,95	12	Ф + К _{сф} по границам зёрен	1,05
4	З 880 °С, 1,5 ч + О 710 °С, 1 ч, воздух	1,89	11	Ф + К _{сф}	0,95
5	З 1050 °С, 1 ч + О 710 °С, воздух	1,87	6	Ф + К _{сф} (свободный Ф отсутствует). Ряд К на месте мартенситных игл	0,86
6	Н 880 °С, 1 ч	1,32	9	Ф + П (сорбитообразный)	1,00
7	З 880 °С, 1 ч + О 650 °С, 1 ч, воздух	2,15	11	Ф + К _{сф} (равномерно распределённые)	0,71
8	Н 1000 °С, 1 ч + Н 880 °С, 1 ч	1,73	8	Ф+П (сорбитообразный)	0,74
9	Н 1050 °С, 1 ч	0,62	6	Ф + П (пластинчатый) + Ф _{видм}	0,96
10	З 880 °С, 1 ч, + О 550 °С, 1 ч, воздух	2,16	11	Ф + П (сорбитообразный) + бейнит	0,91
11	З 880 °С 1 ч + З 780 °С, 1 ч + О 650 °С 1 ч, воздух	2,10	11	Ф + К _{сф} по границам зёрен	1,12
12	З 880 °С, 1 ч + О 670 °С, 1 ч, воздух	2,03	12	Ф + П (сорбитообразный) + К _{сф} по границам зёрен	1,07
13	З 880 °С, 1 ч + О 710 °С, 1 ч, вода	1,27	11	Ф + К _{сф} по границам зёрен	1,08
14	З 880 °С, 1 ч + О 710 °С, 1 ч, воздух	2,22	11	Ф + К _{сф} по границам и по телу зёрен	1,05

Примечание. З – закалка; О – отпуск; Н – нормализация; Ф – феррит; Ф_{видм} – видманштеттов феррит; П – перлит; С_{отп} – сорбит отпуска; К – карбиды; К_{сф} – сфероидизированные карбиды.

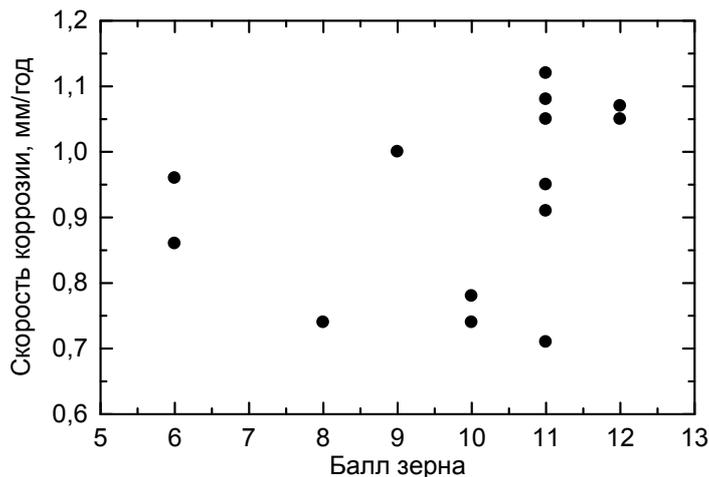


Рис. 1. Распределение скорости общей коррозии в зависимости от балла зерна для образцов из стали 20ФА

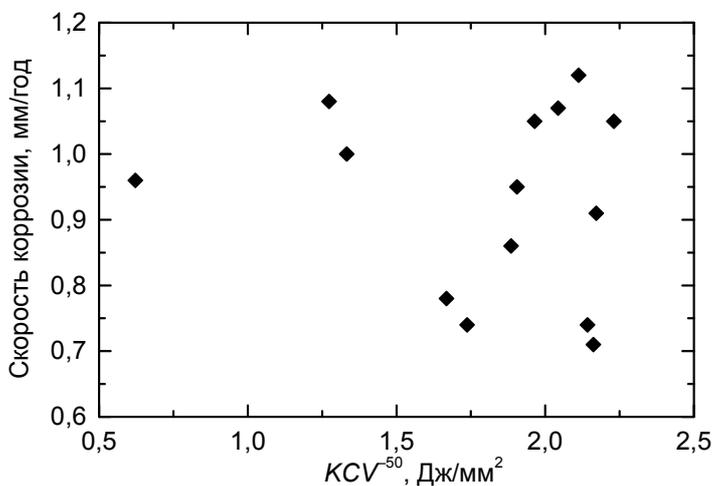


Рис. 2. Распределение скорости общей коррозии в зависимости от ударной вязкости для образцов из стали 20ФА

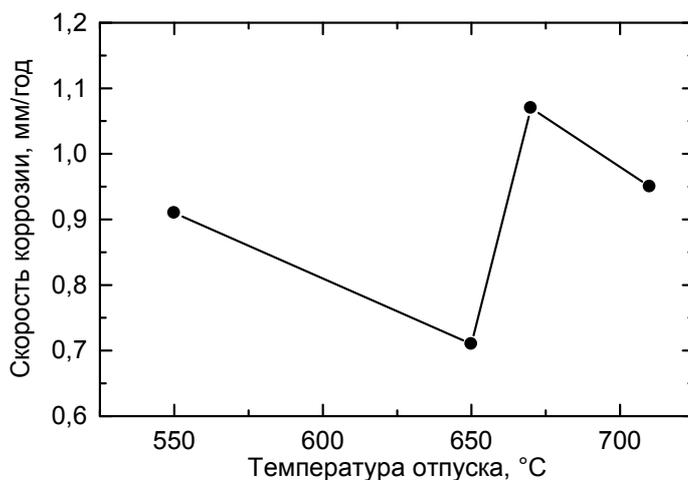


Рис. 3. Скорость общей коррозии образцов стали 20А после различных режимов термической обработки

Металловедение и термическая обработка

Если повысить температуру отпуска до 710 °С, то структура существенно изменяется: карбиды сосредотачиваются по границам ферритных зёрен, а сами зёрна разрастаются, вероятно, вследствие рекристаллизации мартенситных кристаллов. В этом случае можно было бы ожидать наибольшую концентрационную неоднородность и наибольшую скорость коррозии, но последняя оказывается такой же, как и после отпуска при 670 °С. По-видимому, существует скрытый фактор, имеющий отношение не к структуре, а к химии процесса растворения (например, образование защитных плёнок), случайные и слабые изменения которого под влиянием структурных преобразований определяют разброс результатов. Роль случайного фактора могут играть и неметаллические включения, по-

скольку образцы не всегда принадлежали к одной плавке.

Закалка от 880 °С с последующей межкритической закалкой от 780 °С и отпуском при 650 °С (режим 11) дала в отношении скорости коррозии наихудший результат, подчёркивающий, что глобальное перераспределение углерода и легирующих элементов между α - и γ -фазами в условиях выдержки в межкритическом интервале усиливает коррозию.

Результаты испытаний на стойкость против общей коррозии термообработанных по различным режимам образцов из стали 20А приведены в табл. 3 и на рис. 4. Из них видно, что для образцов из стали 20А также отсутствует взаимосвязь структуры и скорости коррозии. Наибольшая скорость наблюдается после закалки от 880 °С и отпуска при 670 °С,

Таблица 3

Результаты испытаний образцов из стали 20А

№ режима	Режим термической обработки	KCV ⁻⁵⁰ , Дж/мм ²	Балл зерна	Микроструктура	Общая коррозия, мм/год
15	З 880 °С, 1 ч + О 730 °С, 1 ч, воздух	2,47	11	Ф + К _{сф} по границам зёрен	0,83
16	З 780 °С + О 690 °С, воздух	2,08	8	Ф + К _{сф} по границам и по телу зёрен + пластинчатые К	0,84
17	Н 880 °С, 1 ч	1,45	6	Ф + П	0,94
18	З 880 °С, 1 ч + О 670 °С, 1 ч, воздух	2,33	11	Ф + К _{сф} по границам и по телу зёрен	1,09

Примечание. З – закалка; О – отпуск; Н – нормализация; Ф – феррит; П – перлит; К – карбиды; К_{сф} – сфероидизированные карбиды.

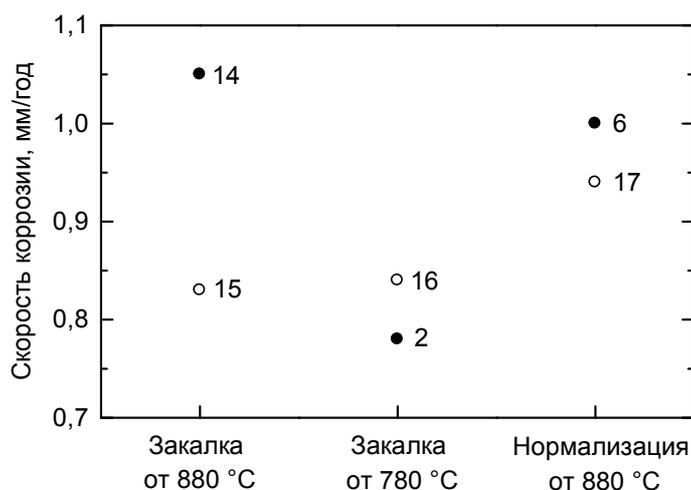


Рис. 4. Сравнение стойкости к общей коррозии образцов из сталей 20ФА (сплошные кружки) и 20А (пустые кружки) после термической обработки по различным режимам. Номера режимов указаны у точек в соответствии с табл. 2 и 3

наименьшая – после закалки от 880 °С и отпуски при 730 °С.

Вывод

Полученные результаты не дают четкой картины влияния микролегирования ванадием, а также различных режимов термической обработки, приводящей к существенному изменению структуры и механических свойств низколегированных трубных сталей 20А и 20ФА, на скорость общей коррозии. Влияние этих факторов невелико, а определяющим является, по-видимому, химический фактор условий образования оксидной пленки на поверхности образцов.

Литература

1. Ефимов, А.П. Химическое сопротивление материалов / А.П. Ефимов. – М.: Нефть и газ, 2004. – 254 с.

2. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова. – М.: Физматлит, 2002. – 335 с.

3. Сухотин, А.М. Способы защиты оборудования от коррозии / А.М. Сухотин, Е.И. Чекулаев. – М.: Химия, 1987. – 280 с.

4. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытания на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 36 с.

5. ГОСТ 9454–78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 14 с.

6. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – Введ. 1987-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 17 с.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ.

Маковецкий Александр Николаевич, начальник отдела новых марок сталей и технологии термической обработки, ОАО «Челябинский трубопрокатный завод», г. Челябинск; Aleksandr.Makovetskiy@chelpipe.ru.

Мирзаев Джалал Аминович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzaevda@susu.ru.

Васильев Евгений Николаевич, студент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Поступила в редакцию 3 октября 2016 г.

DOI: 10.14529/met160414

EFFECT OF STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN HEAT TREATMENT OF PIPELINE STEELS ON THE RATE OF GENERAL CORROSION

A.N. Makovetskiy¹, Aleksandr.Makovetskiy@chelpipe.ru,
D.A. Mirzaev², mirzaevda@susu.ru,
E.N. Vasil'ev²

¹ JSC "Chelyabinsk Pipe-Rolling Plant", Chelyabinsk, Russian Federation,

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Corrosion is one of key factors limiting the service life of oil and gas pipelines. To increase corrosion resistance steels are alloyed with elements permitting to obtain an oxide film protecting the metal from dissolution. But one may expect that corrosion rate of conventional carbon and low-alloy steels can be partially controlled through changing the structure by means of heat treatment.

This research is devoted to studying the role of this factor for pipeline steels 20A and 20FA taken as examples. The steels were subjected to 18 different heat treatment regimes including normalizing at various temperatures, full quench hardening followed with high-temperature tempering, and quenching from intercritical temperature range followed with high-temperature tempering. Mechanical properties of heat treated steels were evaluated, as well as uniform (general) corrosion rate in a model medium containing hydrogen sulphide, with the aim to reveal possible effect of structural changes on steels' resistance to corrosion. The worst corrosion resistance was provided by regimes including intercritical quench hardening, apparently because redistribution of carbon and alloying elements between α and γ phases during holding in the $A_{c1}...A_{c3}$ range intensifies corrosion. But in general corrosion resistance of steels oscillated irregularly, with no appreciable correlation with grain size, type of structure, tempering temperature and level of impact toughness. It is therefore clearly demonstrated that resistance of pipeline steels to corrosion in hydrogen sulphide media is mainly determined not by heat treatment regimes and structural characteristics, but by the chemistry of metal dissolution process (e.g., formation of protective films) and, possibly, by non-metallic inclusions.

Keywords: pipeline steels; general corrosion; corrosion resistance; hydrogen sulphide medium; impact toughness; heat treatment.

References

1. Efimov A.P. *Khimicheskoe soprotivlenie materialov* [Chemical Resistance of Materials]. Moscow, Neft' i gaz Publ., 2004. 254 p.
2. Semenova I.V. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and Protection from Corrosion]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 335 p.
3. Sukhotin A.M., Chekulaev E.I. *Sposoby zashchity oborudovaniya ot korrozii* [Methods of Protecting Equipment from Corrosion]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 280 p.
4. *GOST 1497–84. Metally. Metody ispytaniya na rastyazhenie* [State Standard 1497-84. Metals. Methods of Tensile Testing]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1997. 36 p.
5. *GOST 9454–78. Metally. Metod ispytaniya na udarnyy izgib pri ponizhennykh, komnatnoy i povyshennykh temperaturakh* [State Standard 9454-78. Metals. Method of Impact Bending Test at Low, Room and High Temperatures]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1990. 14 p.
6. *GOST 9.908–85. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metally i splavy. Metody opredeleniya pokazateley korrozii i korroziionnoy stoykosti* [State Standard 9.908-85. Unified System of Protection from Corrosion and Ageing. Metals and Alloys. Methods of Determination of Indices of Corrosion and Corrosion Resistance]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1999. 17 p.

Received 3 October 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Маковецкий, А.Н. Влияние структурных и фазовых изменений при термической обработке трубных сталей на скорость общей коррозии / А.Н. Маковецкий, Д.А. Мирзаев, Е.Н. Васильев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 122–128. DOI: 10.14529/met160414

FOR CITATION

Makovetskii A.N., Mirzaev D.A., Vasil'ev E.N. Effect of Structural and Phase Changes in Heat Treatment of Pipeline Steels on the Rate of General Corrosion. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 122–128. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160414